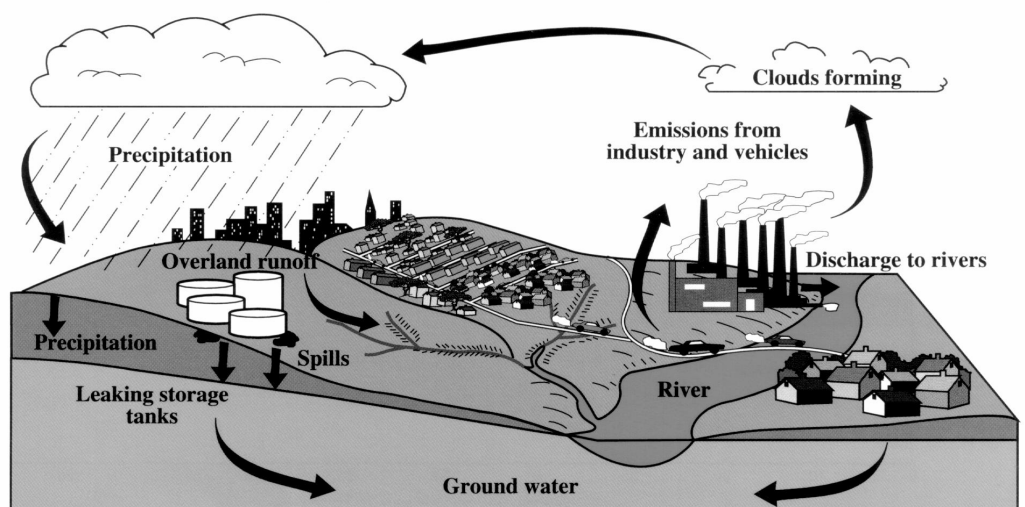
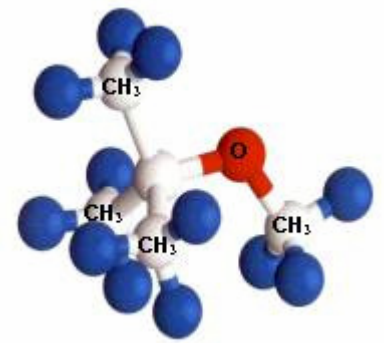


**ROYAL HASKONING**

**BTO 2005.062**  
december 2005

## MTBE in de drinkwaterzuivering

Projectfase 1: Haalbaarheidsstudie  
"Vóórkomen en verwijdering"





**ROYAL HASKONING**

**BTO 2005.062**  
december 2005

# MTBE in de drinkwaterzuivering

Projectfase 1: Haalbaarheidsstudie  
"Vóórkomen en verwijdering"

© 2005 Kiwa N.V.  
Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag  
worden verveelvoudigd,  
opgeslagen in een  
geautomatiseerd  
gegevensbestand, of  
openbaar gemaakt, in enige  
vorm of op enige wijze,  
hetzij elektronisch,  
mechanisch, door  
fotokopieën, opnamen, of  
enig andere manier, zonder  
voorafgaande schriftelijke  
toestemming van de  
uitgever.

Op de voorpagina: driedimensionale  
structuur van MTBE en de  
verspreiding van MTBE in het milieu.

**Kiwa N.V.**  
**Water Research**  
Groningenhaven 7  
Postbus 1072  
3430 BB Nieuwegein

Tel. (030) 606 95 11  
Fax (030) 606 11 65  
[www.kiwa.nl](http://www.kiwa.nl)

# Colofon

**Titel**

MTBE in de drinkwaterzuivering – projectfase 1:  
haalbaarheidsstudie “vóórkomen en verwijdering”

**Projectnummer**

11.1511.084 / 11.1594.030

**Projectmanager**

Erwin Beerendonk / Ellen van Berkel

**Kwaliteitsborger**

Guus Ijpelaar

**Auteur(s)**

Anneke Gijsbertsen, Gerard van den Berg, Leo  
Puijker, René Hoeijmakers (Royal Haskoning),  
Robin ter Maat (Royal Haskoning)

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar.

# Voorwoord

Drinkwaterbedrijven worden steeds vaker geconfronteerd met de aanwezigheid van MTBE in oppervlakte- en grondwater. Methyl tertiair-Butyl Ether (MTBE), dat als loodvervanger en ter verbetering van de verbranding aan benzine wordt toegevoegd, staat sterk in de belangstelling vanwege potentiële problemen met betrekking tot de drinkwatervoorziening, specifiek met betrekking tot geur en smaak, en het imago van de watersector. MTBE wordt frequent aangetroffen in de Rijn en is reeds enkele maanden in sterk verhoogde concentraties aanwezig in de Maas. Lokaal komt MTBE ook voor in het grondwater dat wordt opgepompt voor bereiding van drinkwater. Daarnaast wordt MTBE in lage concentraties aangetroffen in het drinkwater. In een recent VEWIN-Kiwa rapport (KWR 04.099) is aanbevolen om een gerichte studie uit te voeren naar de effectiviteit van zuivering bij de Nederlandse waterbedrijven om meer inzicht te krijgen in het gedrag van MTBE in de zuivering.

Dit is het rapport van de eerste projectfase van het BTO-onderzoek “verwijdering van MTBE in de drinkwaterzuivering” en geeft een overzicht van de belangrijkste emissiebronnen voor MTBE in grond- en oppervlaktewater, de aanwezigheid van MTBE in de bronnen voor de drinkwatervoorziening in Nederland en een overzicht van de mogelijkheden voor verwijdering van MTBE. Met deskundigen uit de bedrijfstak wordt een plan opgesteld om de verwijdering van MTBE voor één of twee zuiveringstechnieken nader te onderzoeken. De resultaten van deze tweede fase zullen in een apart rapport worden vastgelegd.



# Samenvatting

In dit onderzoek zijn de belangrijkste emissiebronnen van MTBE (Methyl tertiair-butyl ether) en het vóórkomen van MTBE in het oppervlaktewater en grondwater dat wordt gebruikt voor de drinkwatervoorziening in Nederland in beeld gebracht. Bovendien is een literatuurstudie uitgevoerd naar de effectiviteit van verwijdering van MTBE van bestaande en nieuwe zuiveringstechnieken.

MTBE is een verbinding die vooral als loodvervanger wordt gebruikt in benzines. Wereldwijd worden jaarlijks miljoenen tonnen MTBE geproduceerd. In Nederland wordt MTBE sinds 1984 geproduceerd. MTBE is een vluchtige, kleurloze, sterk polaire vloeistof. Zowel onder aërobe als anaërobe omstandigheden wordt MTBE langzaam afgebroken. Door deze eigenschappen beschouwen de waterbedrijven MTBE als een aandachtsstof bij de drinkwaterbereiding. Op basis van het Waterleidingbesluit stelt het RIVM voor om, evenals voor soortgelijke organische contaminanten, uit voorzorg 1 µg/l te hanteren als indicator- en signaleringswaarde voor MTBE in drinkwater. De geur- en smaakdrempelwaarden zijn 15 en 40 µg/l.

In de Rijn zorgt diffuse verontreiniging inmiddels voor een achtergrondconcentratie van 0,45 µg/l MTBE. Incidenteel worden zelfs aanzienlijk hogere waarden gemeten (tot enkele tientallen microgrammen per liter). Meestal duren dergelijke pieken slechts een aantal dagen. In de Maas worden door een leidingbreuk op het terrein van Sabic sinds 2003 continu hoge MTBE concentraties gemeten. Productie en op- en overslag vormen de voornaamste risicofactoren voor emissie van MTBE naar water. Bij een aantal grondwaterwinplaatsen wordt MTBE aangetroffen in concentraties van enkele tientallen microgrammen per liter. De belangrijkste bronnen voor verontreiniging van de bodem en grondwater zijn zeer divers, onder andere ongevallen met lekkende leidingen en lekkages bij benzinstations en autowerkplaatsen. Hierdoor is bij alle kwetsbare grondwaterwinningen in Nederland een zeker risico op de aanwezigheid van MTBE in het gewonnen water.

MTBE kan met verschillende technieken uit de bodem en uit grond- en oppervlaktewater worden verwijderd. Met het gebruikelijke procesontwerp is de verwijdering of omzetting van MTBE echter veelal te laag. Voor beluchting is bijvoorbeeld een extreem hoge lucht/water verhouding nodig en bij geavanceerde oxidatieprocessen zijn hogere doses nodig. Toch wordt beluchting al toegepast voor verwijdering van MTBE. Bij niet al te hoge MTBE-concentraties is het behaalde verwijderingsrendement van circa 90% voldoende en zijn de kosten lager dan die van andere processen. Met name opgeloste stoffen die ook in benzine voorkomen, zoals benzeen, en opgeloste organische stof verlagen het verwijderingsrendement van geavanceerde oxidatieprocessen en actieve koolfiltratie. Verwijdering van MTBE met zeoliet- of membraanfiltratie is waarschijnlijk minder gevoelig voor de watermatrix. Omdat zeolieten zeer selectief zijn, zijn deze adsorbentia wellicht geschikt als alleen MTBE moet worden verwijderd. Als er ook andere organische microverontreinigingen in het ruwe water voorkomen, zijn technieken als geavanceerde oxidatie en membraanfiltratie vanwege de kosten wellicht een betere keus. De kennis op het vlak van omzetting van MTBE door micro-organismen is grotendeels gericht op bodemsanering. In een zandfilter is biologische omzetting van MTBE geconstateerd; het is echter niet duidelijk welk micro-organisme hiervoor verantwoordelijk was. Voor toepassing bij de drinkwaterbereiding is verder onderzoek gewenst.

Bij beluchting, membraanfiltratie en adsorptie met harsen of zeolieten ontstaat een lucht- respectievelijk waterstroom (concentreert- of regeneraatsroom) die

verontreinigd is met MTBE. Hiervoor is aanvullende behandeling nodig. Bij oxidatieve technieken is nabehandeling nodig indien ongewenste bijproducten worden gevormd.

Geconcludeerd wordt dat veel van de in Nederland toegepaste zuiveringsprocessen (coagulatie, sedimentatie, snelfiltratie) geen barrière voor MTBE vormen. Biologische MTBE verwijdering is echter wel recentelijk aangetoond in een zandfilter in Denemarken. De condities waaronder beluchting in de praktijk wordt toegepast, biedt beperkte verwijdering. Optimalisatie van actieve-koolfiltratie lijkt geen mogelijkheden te bieden om tot een kosteneffectieve verwijdering van MTBE te komen.

Intensieve beluchting wordt in de praktijk al voor MTBE verwijdering toegepast. Daarnaast stellen we op basis van dit literatuuronderzoek vast dat specifieke technieken zoals verwijdering met zeolieten in aanmerking komen voor behandeling van water enkel verontreinigd met MTBE (bijvoorbeeld grondwater). Voor water met meer verontreinigingen zoals vaak voor oppervlaktewater het geval is, kunnen zwaardere technieken zoals geavanceerde oxidatie en membraanfiltratie naar verwachting kosteneffectief worden ingezet.

Onderzoek in de tweede fase van dit project zal zich richten op die technieken die op basis van de stand van de techniek praktische mogelijkheden bieden en die technieken die veelbelovend zijn, maar verder moeten worden ontwikkeld. Met deskundigen uit de bedrijfstak wordt op korte termijn een plan van aanpak opgesteld.

# Inhoud

	<b>Voorwoord</b>	<b>1</b>
	<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
	<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>7</b>
1.1	Aanleiding	7
1.2	Risico's van MTBE	7
1.3	Projectomschrijving	7
1.4	Uitvoering haalbaarheidsstudie	8
<b>2</b>	<b>Emissiebronnen van MTBE</b>	<b>9</b>
2.1	Inleiding	9
2.1.1	Toepassingen	9
2.1.2	Productie en consumptie	9
2.2	Emissieroutes	10
2.2.1	Productie van MTBE	10
2.2.2	Formuleren	11
2.2.3	Transport, opslag, overslag	11
2.2.4	Consumentgebruik	11
2.2.5	Industrieel gebruik	11
2.3	Emissiebronnen in de stroomgebieden van Rijn en Maas	12
2.3.1	Productielocaties	12
2.3.2	Op- en overslaglocaties	14
2.4	Perspectieven voor de toekomst	15
<b>3</b>	<b>Aanwezigheid van MTBE in de drinkwaterbronnen</b>	<b>17</b>
3.1	Aanwezigheid MTBE in de drinkwaterbronnen - Stand van zaken	17
3.1.1	Oppervlaktewater	17
3.1.2	Grondwater	19
3.2	Risico-analyse voorkomen MTBE in de bronnen	20
3.2.1	Oppervlaktewater	20
3.2.2	Grondwater	21
<b>4</b>	<b>Verwijdering / omzetting van MTBE</b>	<b>23</b>
4.1	Inleiding	23
4.2	Eigenschappen oxygenaten	23
4.3	Literatuuroverzicht	24
4.3.1	Beluchting	24
4.3.2	Adsorptie en extractie	25



4.3.3	Oxidatie	27
4.3.4	Membraanscheidingen	30
4.3.5	Biologische omzetting	31
4.4	Kosten	32
4.5	Praktijksituaties MTBE-verwijdering	33
4.5.1	Pidpa – Westerlo	33
4.5.2	Vitens – Zutphen	34
4.5.3	Oasen – Kamerik	34
4.6	Criteria voor selectie MTBE-verwijderingsproces	35
<b>5</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>37</b>
5.1	Conclusies	37
5.2	Aanbevelingen voor vervolgonderzoek	38
<b>6</b>	<b>Referenties</b>	<b>39</b>
<b>I</b>	<b>Vitens – Zutphen</b>	<b>43</b>
<b>II</b>	<b>Oasen – Kamerik</b>	<b>51</b>

# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

De kwaliteit van drinkwater wordt in belangrijke mate bepaald door de samenstelling van de drinkwaterbronnen (oppervlaktewater of grondwater) en het rendement van de toegepaste zuiveringstechnieken. De kwaliteit van de bronnen is vooral van belang voor die stoffen die zuiveringstechnisch ongunstige stofeigenschappen hebben (goed oplosbaar, polair, slecht afbreekbaar). MTBE is een vluchtige, kleurloze, sterk polaire vloeistof. Zowel onder aërobe als anaërobe omstandigheden wordt MTBE langzaam afgebroken (Fayolle et al., 2003; Amerson en Johnson, 2003). Door deze eigenschappen beschouwen de waterbedrijven MTBE als een aandachtsstof bij de drinkwaterbereiding.

## 1.2 Risico's van MTBE

Momenteel is er nog geen wettelijke norm voor MTBE in drinkwater beschikbaar. Ook in het Infiltratiebesluit bodembescherming (IB) en de Wet Bodembescherming (Wbb) zijn geen normen voor MTBE opgenomen. Dit betekent dat op grond van bestaande wettelijke voorschriften vooralsnog geen normen overschreden worden. MTBE is niet aangemerkt als prioritair stof vanwege de lage toxiciteit. Dit betekent dat in de reguliere onderzoeksprotocollen geen rekening wordt gehouden met MTBE. Zo wordt bij standaard bodemonderzoek bij bijvoorbeeld benzinetankstations geen MTBE bepaald. Het gevolg hiervan is dat de omvang van de MTBE verontreiniging in het Nederlandse grondwater niet goed bekend is. Inmiddels worden waterleidingbedrijven wel geconfronteerd met verontreinigingen welke om kostbare maatregelen vragen.

In 2004 heeft RIVM een rapport opgesteld over de risico's van MTBE in bodem, sediment, grondwater en drinkwater (Swartjes et al., 2004). De afleiding van risicogrenzen werd afgestemd met het "Risk Assessment Report" van de EU (EU-RAR) uit 2002 (ECB, 2002). Op basis van het maximaal toelaatbaar risico voor blootstelling van de mens leidde RIVM een maximum toelaatbare waarde van 9420 µg/l voor drinkwater en drinkwaterbronnen af. Op basis van het Waterleidingbesluit, stelt het RIVM echter voor om, evenals voor soortgelijke organische contaminanten, uit voorzorg 1 µg/l te hanteren als indicator- en signaleringswaarde voor MTBE in drinkwater. In geval van overschrijding van deze waarde in het drinkwater is nog geen sprake van onacceptabele risico's voor de volksgezondheid. Hiervoor is nader onderzoek nodig. Het RIVM stelt voor om de geur- en smaakdrempel als criterium te hanteren voor de bereiding van drinkwater. Deze drempelwaarden van respectievelijk 15 en 40 µg/l liggen echter ruim boven de voorgestelde signaleringswaarde van 1 µg/l.

## 1.3 Projectomschrijving

Breng in beeld wat de belangrijkste emissiebronnen zijn voor MTBE en geef een overzicht van het vóórkomen van MTBE in het oppervlaktewater en grondwater dat wordt gebruikt voor de drinkwatervoorziening in Nederland. Voer een haalbaarheidsstudie uit naar de effectiviteit van de bestaande zuiveringen voor verwijdering van MTBE en mogelijkheden voor toepassing van nieuwe technieken voor verwijdering van MTBE uit grond- en oppervlaktewater.

#### 1.4 Uitvoering haalbaarheidsstudie

Dit rapport geeft een state-of-the-art overzicht van het vóórkomen van MTBE in de waterbronnen in gebruik voor de drinkwaterbereiding in Nederland en de efficiëntie van toegepaste en nieuwe zuiveringstechnieken. Daarnaast geeft dit rapport een overzicht van innovatieve concepten voor de omzetting/verwijdering van MTBE, inclusief een beoordeling op hun praktische waarde. Met deze studie wordt beoogd een actueel overzicht te geven van:

- emissiebronnen van MTBE en de waarschijnlijkheid dat dit leidt tot vervuiling met MTBE en eventuele andere organische microverontreinigingen van de in gebruik zijnde waterbronnen;
- kwantitatieve gegevens over het vóórkomen van MTBE in grond- en oppervlaktewater in Nederland in relatie tot de emissiebronnen en hun emissies;
- de mate van verwijdering/omzetting van MTBE door (combinaties) van in Nederland toegepaste zuiveringsprocessen;
- in Nederland in gebruik zijnde processen, met nadruk op de processen ingesteld voor de verwijdering van organische microverontreinigingen;
- innovatieve technieken voor de verwijdering/omzetting van MTBE;
- de risico's van emissie van MTBE vanuit de bron naar en door de waterzuivering (risico-analyse);
- criteria voor de selectie van zuiveringstechnieken voor het onderzoek in de tweede fase van dit project.

Bij resultaten in de haalbaarheidsstudie die duidelijk in de richting van bepaalde zuiveringstechnieken leiden, worden de waterbedrijven die deze (techniek(en)) in huis hebben gepolst voor de mogelijkheden van het uitvoeren van proefinstallatieonderzoek.

## 2 Emissiebronnen van MTBE

### 2.1 Inleiding

#### 2.1.1 Toepassingen

MTBE is een verbinding die hoofdzakelijk wordt gebruikt in benzines (zie tabel 2.1). Doel van het toepassen van deze verbinding is het verhogen van de klopvastheid voor een betere verbranding. De klopvastheid is een term waarmee een eigenschap van benzine voor verbrandingsmotoren wordt aangeduid. Het slaat op de mate waarin de brandstof in een benzine-luchtmengsel kan worden samengeperst (met de daarbij behorende temperatuursverhoging) zonder spontaan tot ontbranding te komen.

Daarnaast wordt MTBE, in mindere mate, gebruikt in de productie van isobutyleen en wordt het toegepast als oplosmiddel in hoofdzakelijk de farmaceutische industrie.

Tabel 2.1 MTBE gebruik in de EU (1997)

Toepassing	Aantal ton	Percentage
Brandstof additief	2.278.000	98,5
Productie van isobutyleen	29.000	1,2
Oplosmiddel	6.000	0,3
Totaal	2.313.000	100

#### 2.1.2 Productie en consumptie

Doorgaans wordt MTBE geproduceerd in olieraffinaderijen. Het kan echter ook worden vervaardigd in chemische industrieën die industriële organische chemicaliën produceren. Deze productieprocessen zijn echter duurder en worden daardoor minder vaak toegepast.

De commerciële productie van MTBE startte in Europa in 1973 en in de USA in 1979 (ECB, 2002). In Nederland wordt MTBE sinds 1984 geproduceerd (Morgenstern et al., 2002). Het zou dan nog tot 1988 duren voordat vrijwel heel Nederland was overgeschakeld op loodvrije benzine (RIWA, 2003; Morgenstern et al., 2002).

Wereldwijd wordt MTBE in grote hoeveelheden geproduceerd. In 1994 bedroeg dit 20,1 miljoen ton. Het jaarlijkse productievolume MTBE in de EU in 1997 bedroeg 3.030.000 ton. Ongeveer 187.000 ton werd geïmporteerd en ongeveer 904.000 ton werd geëxporteerd uit de EU. Het merendeel van het exportvolume (> 83%) ging naar de USA en Canada. Daarvan werd meer dan 80% als zuivere component verscheept en het overige deel als component in brandstoffen. Het consumptievolume in de EU bedroeg ongeveer 2.313.00 ton in 1997. In tabel 2.2 wordt een massabalans gegeven voor MTBE in de EU van 1997.

Tabel 2.2 MTBE balans voor de EU in 1997 (in tonnen per jaar; ECB, 2002)

Land	Capaciteit	Geproduceerd <sup>1)</sup>	Export	Geconsumeerd
Oostenrijk	48.200	41.000		60.400
België	140.600	126.600	17.400	105.700
Denemarken				4.300
Finland	120.500	102.400	11.000	211.400
Frankrijk	638.900	543.000	240.800	198.400
Duitsland	455.200	387.000	1.800	349.400
Italië	315.400	283.900		509.000
Nederland	1.069.800	903.500	471.400	99.200
Portugal	50.200	42.700	93.600	
Spanje	355.600	302.200	16.000	347.200
Zweden	49.200	41.800		60.400
Zwitserland			(8.600)	(8.600)
Verenigd Koninkrijk	301.300	256.100	51.800	138.000
Totaal	3.545.000	3.030.200	903.800	2.126.400

<sup>1)</sup> inclusief t-Amyl methyl ether (TAME)

Trends in de productie, export, import en het verbruik van MTBE worden weergegeven in tabel 2.3. Uit deze gegevens blijkt dat de productie fluctueert, maar dat er geen trendmatige verandering waarneembaar is. Het gebruik van MTBE in de EU lijkt in relatief geringe mate toe te nemen. De export van MTBE lijkt echter af te nemen. In 2003 is er een sprong waarneembaar in het importvolume, het is echter nog niet duidelijk of dit is doorgezet in 2004.

Tabel 2.3 Trends in MTBE productie, export, import en gebruik (ton/jaar; ECB, 2002)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2003
Capaciteit	3.126.000	3.260.000	3.394.000	3.485.000	-	-	-	
Productie	2.496.000	2.877.000	2.959.000	3.030.000	2.880.000	3.290.000	2.844.000	2.612.000
Gebruik	2.289.000	2.150.000	2.105.000	2.127.000	2.301.000	2.646.000	2.495.000	2.577.000
Export	207.000	727.000	854.000	904.000	848.000	935.000	479.000	539.000
Import	317.000	307.000	203.000	187.000	269.000	291.000	129.000	609.000

## 2.2 Emissieroutes

De volgende activiteiten vormen de voornaamste risico's voor emissie van MTBE (ECB, 2002):

1. Productie van MTBE;
2. Formuleren;
3. Opslag, overslag en transport;
4. Consumentgebruik;
5. Industrieel gebruik.

Hiervan vormen vooral de onder 1 en 3 genoemde activiteiten de voornaamste risico's voor emissie naar water. Bij de overige activiteiten vind de emissie van MTBE vooral naar de atmosfeer plaats.

### 2.2.1 Productie van MTBE

Bij MTBE-productieprocessen wordt onderscheid gemaakt tussen natte en droge processen. Voor emissie naar grond- en/of oppervlaktewater zijn alleen de natte processen relevant.

In natte processen wordt water gebruikt om de koolwaterstof-methanol stroom te wassen, waarbij methanol kan worden teruggewonnen. Omdat MTBE uit de koolwaterstof-methanol stroom wordt verwijderd vóór het wasproces, komt MTBE niet in direct contact met water. Het is echter wel mogelijk dat sporen MTBE in het water voorkomen, omdat MTBE in lage concentraties in de koolwaterstof-methanolstroom kan voorkomen. Om te voorkomen dat de concentraties in het water te hoog oplopen, waardoor de stofoverdracht wordt verminderd, wordt een deel van de waterstroom afgetapt. De MTBE concentratie van deze waterstroom is waarschijnlijk lager dan 100 µg/l, en wordt in de nageschakelde afvalwaterzuiveringsinstallatie verder verlaagd.

### 2.2.2 *Formuleren*

Het formuleren is het proces waarbij MTBE met de brandstof wordt gemengd. Dit mengproces wordt zowel continu als batchgewijs uitgevoerd. Emissies van MTBE zijn hierbij hoofdzakelijk atmosferisch van aard.

Binnen de EU bestaan 4 tot 8 commerciële terminals die zich bezig houden met het samenstellen van brandstoffen. Ongeveer 5% van de MTBE in Europa wordt buiten de raffinaderijen gemengd.

### 2.2.3 *Transport, opslag, overslag*

De emissie van MTBE kan hierbij optreden naar alle milieuc compartimenten. Emissie naar de atmosfeer treedt vooral op tijdens het vullen en legen van opslagtanks. In brandstofopslagtanks komt MTBE in relatief kleine hoeveelheden water voor. Door verschil in dichtheid zal het water bezinken, waardoor bodemwater ontstaat. Dit bodemwater wordt periodiek gespuid. Doordat MTBE goed oplosbaar is in water, bevat het bodemwater zeer hoge concentraties MTBE. Afhankelijk van de lozingswijze van het bodemwater kan MTBE in het oppervlakte/ of grondwater geraken.

Verder kan emissie naar oppervlaktewater optreden tijdens transport over water (lekkages, calamiteiten) en het aftanken van vaartuigen.

MTBE kan als gevolg van lekkages in (ondergrondse) opslagtanks en pijpleidingen in het grondwater terecht komen. Via het grondwater kan MTBE vervolgens ook weer in het oppervlaktewater terecht komen.

### 2.2.4 *Consumentgebruik*

MTBE kan door consumentengebruik in principe naar alle compartimenten worden geëmitteerd. Emissie zal echter hoofdzakelijk atmosferisch van aard zijn door het voorkomen van MTBE in uitlaatgassen. Atmosferisch geëmitteerde MTBE kan weer precipiteren via de neerslag.

Het voorkomen van MTBE in grond- en oppervlaktewater als direct gevolg van consumentgebruik is vooral te wijten aan het afvloeien van verhard oppervlak en het gebruik in vaartuigen.

### 2.2.5 *Industrieel gebruik*

MTBE wordt als intermediair gebruikt bij de productie van isobutyleen. Emissies van MTBE in deze industrie zullen echter voornamelijk atmosferisch van aard zijn. Alleen in de farmaceutische industrie wordt MTBE als oplosmiddel toegepast. Het gebruik van MTBE heeft een tweetal voordelen ten opzichte van andere oplosmiddelen. De stabiliteit van MTBE tegen oxidatieprocessen en de beperkte vorming van peroxiden.

## 2.3 Emissiebronnen in de stroomgebieden van Rijn en Maas

Drinkwater wordt in Nederland uit grond- en oppervlaktewater bereid. Voor de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater zijn de drinkwaterbedrijven hoofdzakelijk aangewezen op de stroomgebieden van de Maas en de Rijn.

### 2.3.1 Productielocaties

In de stroomgebieden van de Maas en de Rijn komen zeven MTBE productielocaties voor. Deze worden weergegeven in tabel 2.4. Hiervan zijn vier productielocaties stroomopwaarts ten opzichte van Nederlandse drinkwaterbedrijven gelegen. De ligging van deze vier productielocaties wordt weergegeven in figuur 2.1.

Tabel 2.4 Productielocaties in stroomgebieden Maas en Rijn (Februari 2000)

Land	Plaats	Producent	Capaciteit (ton/jaar)	Watersysteem	Bestemd voor
Nederland	Geleen	SABIC	130.000	Maas	F/V
	Botlek	LYONDELL	590.000	Nieuwe Maas	V
	Rotterdam	NEREFECO	65.000	Nieuwe Maas	F
	Pernis	SHELL CHEMIE	160.000	Nieuwe Maas	V
Duitsland	Wesseling	DEA	65.000	Rijn	F
	Karlsruhe	OMW	120.000	Rijn	F
	Marl	OXENO	210.000	Wessel-Datteln- Kanal / Lippe (Rijn)	V

F: Formulering vindt onsite plaats

V: MTBE wordt direct doorverkoch; formulering heeft niet on site plaats.

Van de productielocaties is onbekend of deze direct aan het oppervlaktewater zijn gelegen. Bovendien is niet van alle productielocaties bekend op welke wijze het transport van MTBE plaatsheeft. Het is daarom niet duidelijk in welke mate deze locaties relevant zijn voor directe emissie van MTBE naar oppervlaktewater. Omdat MTBE echter ook als gevolg van bijvoorbeeld lekkages van ondergrondse leidingen via het grondwater kan afstromen naar het oppervlaktewater, zijn alle productielocaties in de betreffende stroomgebieden opgenomen in tabel 2.5.

De productielocatie van OXENO in Marl is gelegen op het chemieterrein in de omgeving van het Wessel-Dattel-Kanal en de Lippe. Deze watergangen lopen parallel aan elkaar en monden ter hoogte van de Duitse plaats Wesel uit in de Rijn.

#### Reguliere emissie MTBE-productielocaties

Uit effluentkwaliteitsgegevens, afkomstig van de AWZI's van alle MTBE productielocaties in de EU, blijkt dat de MTBE concentratie in het effluent verschilt per productielocatie. De MTBE concentraties lopen uiteen van concentraties beneden de detectielimiet tot 1.000 µg/l.

Daarnaast zijn door het ECB "Predicted Environmental Concentrations" (PEC) afgeleid voor MTBE-productielocaties. PEC is een indicatie voor de te verwachten concentratie die gebaseerd is op de hoeveelheid van de verbinding die reeds in het water voorkomt of daaraan wordt toegevoegd, de verspreiding en de afbraak van de verbinding. De PEC's voor de eerder genoemde productielocaties zijn opgenomen in tabel 2.5 (ECB, 2002).



Figuur 2.1 Overzicht bovenstrooms gelegen MTBE productielocaties.



Tabel 2.5 Te verwachten reguliere emissie van MTBE via het afvalwater (ECB).

Producent	Plaats	Procestype	Watersysteem	Effluent-concentratie (µg/l)	Concentratie ontvangend oppervlaktewater (µg/l)
SABIC	Geleen	Droog proces	Maas	<0,2	<0,03
LYONDELL	Botlek	Onbekend	Nieuwe Maas	590	59
NEREFCO	Rotterdam	Nat proces	Nieuwe Maas	<2000	<200
SHELL CHEMIE	Pernis	Onbekend	Nieuwe Maas	39	<10
DEA	Wesseling	Nat proces	Rijn	<1000	<100
OMW	Karlsruhe	Nat proces	Rijn	<20	<0,0014
OXENO	Marl	Droog proces	Wessel-Datteln-Kanal / Lippe	<1000	<100

### 2.3.2 Op- en overslaglocaties

In tabel 2.6 is een aantal bedrijven opgenomen dat zich bezighoudt met de op- en overslag van brandstoffen. De lijst geeft echter geen complete weergave van alle bedrijven.

Tabel 2.6 Overzicht op- en overslag geformuleerde brandstoffen

Naam op-/ overslag	Plaats	Gelegen aan watergang
Van der Sluijs	Geertruidenberg	Geertruidenberg Zuid (Bergsche Maas / Amer)
Van der Sluijs	Hengelo	Twentekanaal
Van der Sluijs	Wageningen	Neder Rijn
Van der Sluijs	Roermond	Maas
Van der Sluijs	Utrecht	Amsterdam Rijnkanaal
Van der Sluijs	Zwolle	Zwarte water (IJssel)
Vopak Terminal Europoort	Rotterdam	Nieuwe Maas
Maasvlakte Oil Terminal	Rotterdam	
Vopak Terminal Laurens haven	Rotterdam	
Vopak Terminal Botlek	Rotterdam	Nieuwe Maas
Vopak Terminal Amsterdam B.V.	Amsterdam	Noordzeekanaal
Bunkerstation Fiwado Amsterdam	Amsterdam	Het IJ
Bunkerstation Fiwado Arnhem	Arnhem	Rijn
Bunkerstation Fiwado Millingen	Millingen	Rijn
Bunkerstation Fiwado Europoort	Europoort	Nieuwe Maas
Bunkerstation Fiwado Zwijndrecht	Zwijndrecht	Maas
Bunkerboot Ehrenbreitschein	Koblenz (Duitsland)	Rijn
Bunkerstation Arche Nowag Mannheim	Mannheim (Duitsland)	Rijn
REINPLUS VANWOERDEN	Millingen	Rijn
REINPLUS VANWOERDEN	Druten	Waal
REINPLUS VANWOERDEN	Rotterdam	Nieuwe Maas
REINPLUS VANWOERDEN	Amsterdam	Het IJ
REINPLUS VANWOERDEN	Bingen (Duitsland)	Rijn
REINPLUS VANWOERDEN	Karlsruhe (Duitsland)	Rijn
REINPLUS VANWOERDEN	Frankfurt (Duitsland)	Main (afstroming naar Rijn)
REINPLUS VANWOERDEN	Mannheim (Duitsland)	Rijn

Vopak en Van der Sluijs zijn beide op- en overslagbedrijven voor onder andere geformuleerde brandstoffen. Vopak is gesitueerd in het Rotterdamse havengebied en Amsterdam. Vanuit dit oogpunt gezien is Vopak minder relevant voor de drinkwaterproductie. Van der Sluijs daarentegen heeft meerdere terminals, verspreid over heel Nederland en België. Van de terminals van Van der Sluijs zijn alleen de (mogelijk) relevante terminals opgenomen in de tabel 2.6. Tevens is in de tabel een aantal bunkerboten opgenomen alwaar schepen brandstoffen in kunnen slaan. Het is niet zeker dat deze brandstoffen ook MTBE bevatten. De betreffende op- en overslaglocaties zijn schuin gedrukt weergegeven in de tabel 2.6.

#### 2.4 Perspectieven voor de toekomst

Door het gebruik van additieven verloopt de verbranding vollediger, waardoor de uitstoot van schadelijke uitlaatgassen wordt beperkt. Ten aanzien hiervan worden in nieuwe Europese brandstofkwaliteitseisen (EC Directive 98/70/EC) over het algemeen lagere concentraties aromaten voorgeschreven, hetgeen vraagt om aanpassing van het octaangetal. Voorzien wordt dat het gebruik van benzineadditieven daardoor verder zal toenemen door het gebruik ervan als "octaan booster".

Behalve MTBE kunnen ook echter ook andere verbindingen worden gebruikt om het octaangetal te vergroten. Voorbeelden hiervan zijn Ethyl Tertiair Butyl Ether (ETBE), Tert Amyl Methyl Ether (TAME), Diisopropyl Ether (DIPE) en Ethanol. Omdat de genoemde additieven weinig worden toegepast, is weinig informatie beschikbaar over de potentiële risico's voor de volksgezondheid en het gedrag ervan in het milieu (State of Connecticut, 2000). Vanwege het feit dat het ethers betreft, kan echter worden aangenomen dat de eigenschappen vrijwel overeenkomstig zullen zijn met die van MTBE (zie ook §4.2).

Ethanol wordt in de Verenigde Staten reeds op grote schaal als brandstofadditief gebruikt. Deze verbinding is, net als MTBE, zeer goed oplosbaar in water en is daardoor ook zeer mobiel. Ethanol is echter veel gemakkelijker biologisch afbreekbaar en de eindproducten ervan zijn onschadelijk. Er zijn echter ook nadelen verbonden aan ethanol. Door benzine met ethanol te mengen, is de brandstof meer vluchtig. Hierdoor zal de emissie van VOC's naar de atmosfeer toenemen. Bovendien zullen door het gebruik van ethanol als brandstofadditief naar verwachting meer toxische stoffen worden uitgestoten, waaronder het toxische verbrandingsbijproduct acetaldehyde.

Een ander nadeel van het gebruik van ethanol is logistiek van aard. In de huidige situatie vindt formulering meestal plaats op de raffinaderijen. Vanaf de raffinaderijen wordt geformuleerde brandstof onder andere door middel van transportleidingen gedistribueerd. Dit is niet mogelijk met ethanol gelet op de eigenschappen van de verbinding. Ethanol heeft de neiging op te lossen in water, iets dat algemeen voorkomend is in transportleidingen. Als gevolg van het oplossen van de ethanol in water, treedt een scheiding op, waardoor de ethanol niet meer in de juiste verhouding aanwezig is in de brandstof. Dit betekent dat formulering met ethanol dient plaats te vinden op een terminal en niet op de raffinaderij (State of Connecticut, 2000).



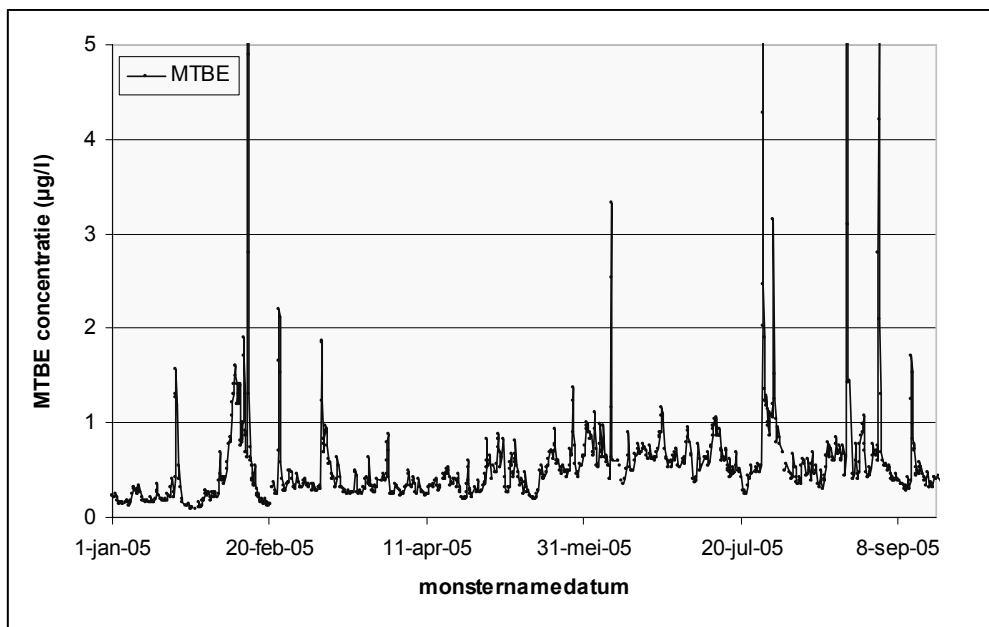
# 3 Aanwezigheid van MTBE in de drinkwaterbronnen

## 3.1 Aanwezigheid MTBE in de drinkwaterbronnen - Stand van zaken

### 3.1.1 Oppervlaktewater

Sinds 2000 wordt MTBE frequent gemeten op de grensmeetstations Lobith en Eijsden in het kader van de gezamenlijke alarmbewaking (Aqualarm). Sinds 2002 zit MTBE in het standaard analysepakket van de waterbedrijven. MTBE wordt frequent en in relatief hoge concentraties aangetroffen in de Nederlandse rijkswateren (Van den Berg en Puijker, 2005; Van den Berg et al., 2005). MTBE is in regionale wateren vooralsnog slechts beperkt aangetroffen.

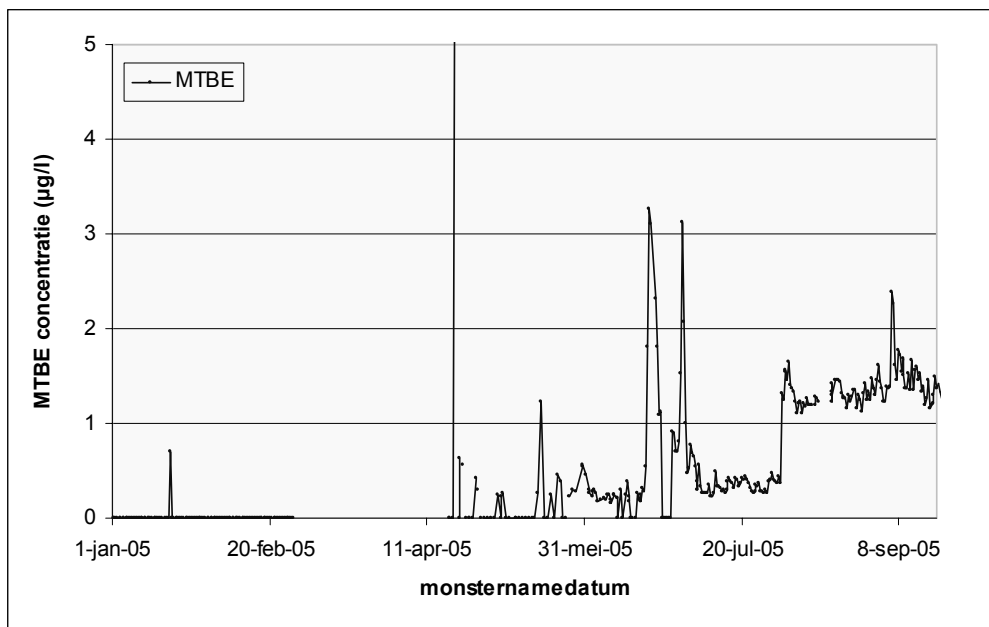
De metingen bij Lobith (figuur 3.1) vertonen een grillig patroon met veel kortdurende pieken (de maximum concentratie in 2005 bedroeg 24 µg/l op 22 augustus). De gemeten concentraties bij Lobith komen overeen met die in de Rijn in Duitsland (Achten *et al.*, 2002). Gemiddeld duurt een piek slechts één tot maximaal enkele dagen, wat wijst op incidentele lozingen bovenstrooms. Voor de bereiding van drinkwater uit Rijnwater speelt vooral mee dat bij Lobith een ‘achtergrondconcentratie’ MTBE aanwezig is. De aanwezigheid van een achtergrondconcentratie wijst op een diffuse, bovenstroomse belasting. De MTBE concentratie bij Lobith is bepalend voor de aanwezigheid stroomafwaarts (zie Van den Berg en Puijker, 2005). De MTBE concentraties benedenstrooms van Lobith liggen wel iets lager dan bij Lobith door vervluchtiging en, in mindere mate, afbraak.



Figuur 3.1 MTBE concentraties bij Lobith (meetgegevens Aqualarm, 2005)

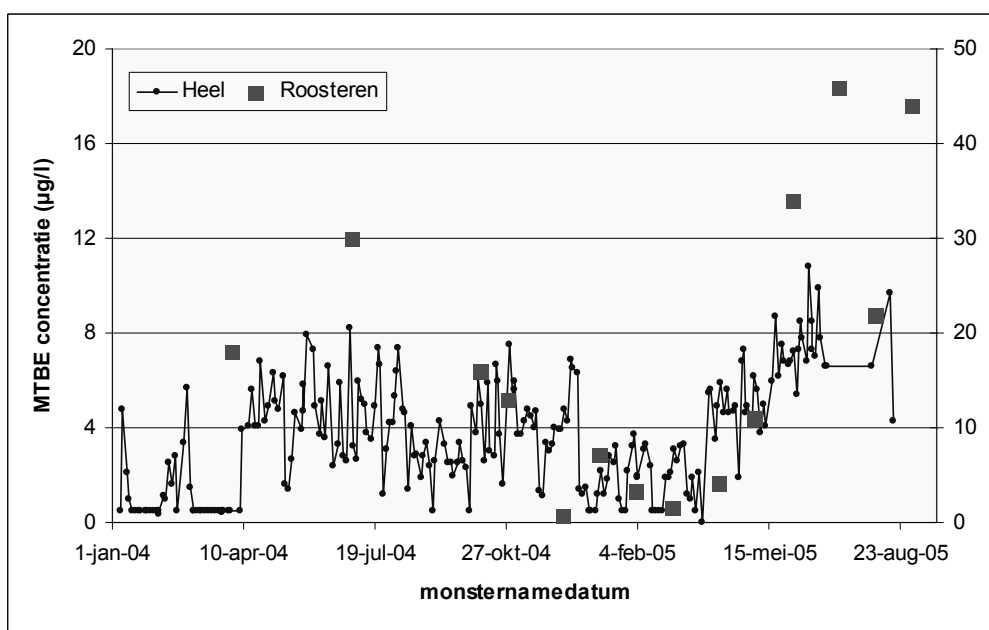
MTBE concentraties bij het grensmeetstation Eijsden (figuur 3.2) variëren met de afvoer van de Maas; bij lage afvoer (gedurende de zomermaanden) worden relatief hoge MTBE concentraties waargenomen (in 2005 zelfs langere tijd hoger dan 1 µg/l);

de concentraties gedurende de wintermaanden zijn veelal laag (zie ook Van den Berg en Puijker, 2005). Het gedrag van MTBE in de Maas is daarmee vergelijkbaar met conservatieve stoffen, zoals fluoride en chloride. Ook in de Maas bij Eijsden worden regelmatig MTBE concentratiepieken waargenomen (de maximum concentratie in 2005 bedroeg 12  $\mu\text{g/l}$  op 20 april)



Figuur 3.2 MTBE concentraties bij Eijsden (meetgegevens Aqualarm, 2005)

Benedenstrooms van Eijsden worden als gevolg van een leidingbreuk op het terrein van Sabic sinds 2003 sterk verhoogde MTBE concentraties waargenomen ten opzichte van het grensmeetstation Eijsden (zie figuur 3.3).

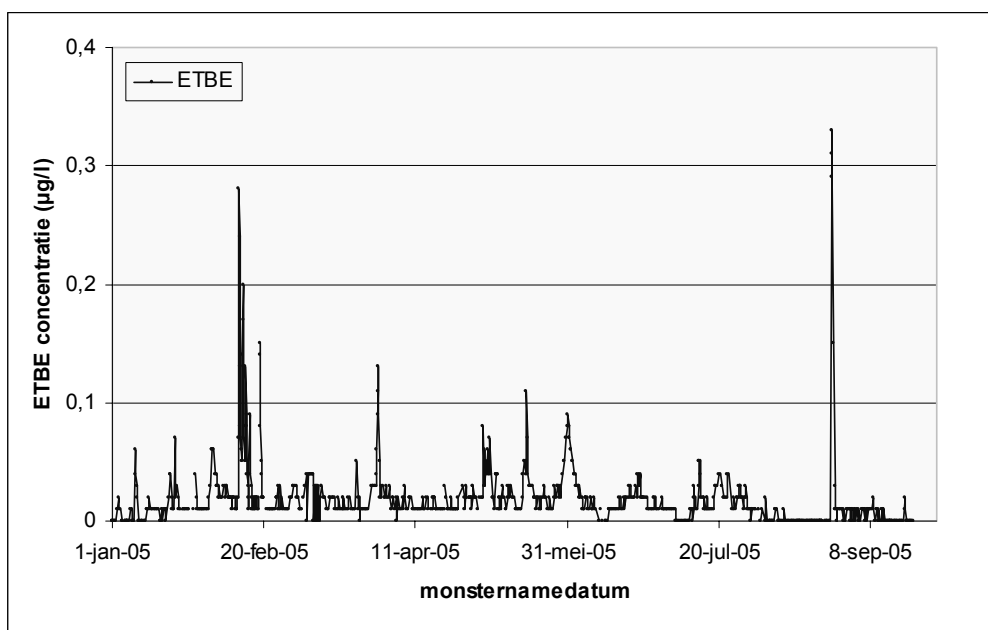


Figuur 3.3 MTBE concentraties benedenstrooms van Eijsden in de Grensmaas (Roosteren; rechter y-as) en in het Lateraalkanaal (Heel; linker y-as)

Als gevolg van het lek stroomt naar schatting een hoeveelheid van 200 tot 1100 kg MTBE per dag in de Grensmaas. Deze berekende vrachten komen neer op een concentratie van 12 tot 64  $\mu\text{g}/\text{l}$  in de Grensmaas bij een afvoer door de Grensmaas van 200  $\text{m}^3/\text{s}$ . Dit komt overeen met de gemeten concentraties in de Grensmaas (zie figuur 3.3). Bij een veel lagere zomerafvoer van bijvoorbeeld 10  $\text{m}^3/\text{s}$  kan de concentratie in theorie stijgen tot 240 à 1280  $\mu\text{g}/\text{l}$  in de Grensmaas. In de praktijk zijn zulke hoge concentraties echter niet aangetroffen.

Hoewel enige afname plaatsvindt door verdunning (en mogelijk afbraak) zijn de MTBE concentraties niet alleen bij Roosteren en Heel (WML; zie figuur 3.3), maar ook op de innamepunten van Evides en DZH, sterk verhoogd ten opzichte van het grensmoetstation Eijsden (zie ook Van den Berg et al., 2005).

Naast MTBE worden ook vervangers als ETBE (ethyl tertiair butyl ether) en TAME (t-amyl methyl ether) in beperkte mate gemeten en aangetroffen in het oppervlaktewater. De beschikbare datasets zijn echter nog te beperkt om betrouwbare uitspraken te doen over risico's, mede door de onbekendheid met deze stoffen. Een beperkte dataset is beschikbaar voor ETBE en TAME voor de locatie Lobith. Gemeten concentraties voor ETBE (zie figuur 3.4) liggen ongeveer een factor 10 lager dan voor MTBE. Ook ETBE wordt incidenteel in verhoogde concentraties aangetroffen in het oppervlaktewater. TAME wordt vrijwel niet in aantoonbare concentraties aangetroffen bij Lobith; eenmalig is 0,1  $\mu\text{g}/\text{l}$  TAME gemeten.



Figuur 3.4 ETBE concentraties bij Lobith (meetgegevens Aqualarm, 2005)

### 3.1.2 Grondwater

MTBE staat als probleemstof sinds enkele jaren fors in de belangstelling in landen waar grondwater wordt gewonnen ten behoeve van de drinkwatervoorziening. In Denemarken zou bijvoorbeeld een kwart van alle (grondwater)bronnen verontreinigd zijn met MTBE boven 30  $\mu\text{g}/\text{l}$  (Juhler en Felding, 2003).

Het eerste uitgebreide onderzoek in Nederland betrof een quick scan van het RIVM (Morgenstern et al., 2002). Hierin werden de MTBE concentraties in het ruwwater van enkele tientallen pompstations bepaald. De aangetroffen MTBE concentraties waren

over het algemeen lager dan 0,5 µg/l. De hoogste concentratie betrof bijna 12 µg/l MTBE in een individuele pompput in het winveld Zutphen-Vierakker.

De afgelopen jaren is uitgebreid onderzoek verricht naar het voorkomen van MTBE in de winning Zutphen-Vierakker. In één put bedraagt de MTBE concentraties 4 - 33 µg/l. Om verontreiniging van het reine water met MTBE tegen te gaan is hier een interceptieput ingericht waarvan het water wordt opgepompt en belucht. De MTBE concentraties in de interceptieput liggen hoger dan die in de pompputten met waarden tot 50 µg/l. In waarnemingsputten in de omgeving worden fors hogere MTBE concentraties gemeten van enkele honderden µg/l.

Ook op enkele andere grondwaterwinningslocaties in Nederland wordt MTBE momenteel in lage concentraties aangetroffen in individuele pompputten. Onlangs werd bekend dat bij Woerden MTBE aanwezig is in één van de winputten in concentraties tot 15-25 µg/l (in verzameld water resulteert dit in 2-3 µg/l MTBE). Evenals in Zutphen is hier de relatie gelegd tussen de aanwezigheid van MTBE in het grondwater en de aanwezigheid van een nabij gelegen benzinstation.

### 3.2 Risico-analyse voorkomen MTBE in de bronnen

#### 3.2.1 Oppervlaktewater

De belangrijkste risico's voor aanwezigheid van MTBE in oppervlaktewater zijn onder te verdelen in:

1. Diffuse belasting door industriële activiteit in het stroomgebied
2. Incidentele lozingen
3. Grootschalige verontreiniging
4. Pleziervaart (motorboten)

Ad 1) Zowel in de Rijn als in de Maas is een achtergrondconcentratie MTBE aanwezig (in de Maas alleen gedurende de zomermaanden meetbaar) wat wijst op een diffuse belasting van het watersysteem. Op basis van de uitgebreide dataset van Lobith kan een eerste indruk worden verkregen van meerjarige reeksen van MTBE in de Rijn (zie tabel 3.1).

Tabel 3.1 Gemiddelde en mediane concentraties voor MTBE (bij Lobith) over de periode 2000-2005.

Periode <sup>1</sup>	MTBE (gemiddeld, in µg/l)	MTBE (mediaan, in µg/l)
10/2000 - 9/2001	0,36	0,19
10/2001 - 9/2002	0,28	0,16
10/2002 - 9/2003	0,38	0,24
10/2003 - 9/2004	0,90	0,38
10/2004 - 9/2005	0,63	0,45

<sup>1</sup>omdat niet voor alle jaren gegevens beschikbaar zijn van alle maanden, is gekozen om uit te gaan van de periode oktober-september, zodat rekening wordt gehouden met eventuele seizoensvariatie

Hoewel deze achtergrondconcentratie lager ligt dan de signaleringswaarde voor drinkwater (1 µg/l MTBE), is het zorgwekkend dat de achtergrondconcentratie lijkt te zijn toegenomen in de afgelopen jaren (van 0,19 µg/l in 2001 naar 0,45 µg/l in 2005). Ook voor Duitsland is aangegeven dat MTBE concentraties sinds 1999 lijken toe te nemen in de Rijn (Achten *et al.*, 2002).

Ad 2) Regelmatig worden incidentele kortdurende MTBE lozingen geconstateerd, die resulteren in kortdurende concentratiepieken in het oppervlaktewater. De frequentie van alarmmeldingen voor geconstateerde verontreinigingen door MTBE in de Rijn neemt toe.

Ad 3) De risico's voor grootschalige verontreiniging van het oppervlaktewater met MTBE zijn groot. De lekkende pijpleiding van Sabic (DSM) heeft laten zien dat langdurige verontreiniging van vrijwel het gehele Maasstroomgebied in Nederland mogelijk is, wat consequenties heeft voor alle bedrijven die water innemen vanuit de Maas. In hoofdstuk 2 is aangegeven wat de grootste gebruikers van MTBE in het stroomgebied van de Maas en Rijn zijn.

Ad 4) Met name in de Afgedamde Maas is lokale beïnvloeding door pleziervaart niet uit te sluiten, gezien de hogere MTBE concentraties ten opzichte van Keizersveer gedurende de zomermaanden.

Samen met RIWA Rijn en de IAWR is VEWIN in gesprek met de petrochemische industrie over diens verantwoordelijkheid om problemen met MTBE in het oppervlaktewater te voorkomen.

De aanwezigheid van MTBE is niet alleen een risico voor de bedrijven die rechtstreeks oppervlaktewater innemen ten behoeve van de drinkwatervoorziening, maar ook voor de bedrijven die oevergrondwater winnen of duininfiltratie toepassen.

Uit recente gegevens van Hydron Zuid- Holland blijkt dat op de locatie Lekkerkerk (winveld Schuwacht) in het opgepompte ruwwater de MTBE concentratie is toegenomen van 0,1 µg/l (in 2002) naar 0,25-0,3 µg/l (in 2005). Op deze locatie wordt zeer jong water gewonnen (2 maanden tot 2 jaar oud). Voor een doorvertaling van concentraties in oppervlaktewater naar de samenstelling van het opgepompte oevergrondwater moet uiteraard wel rekening worden gehouden met de bijmenging met grondwater (op de winning Schuwacht ongeveer 18 % volgens Stuyfzand et al., 2004) en de aanwezigheid van puntbronnen in het gebied.

Uit meetgegevens van Duinwaterbedrijf Zuid-Holland (DZH) wordt een beeld verkregen van de effectiviteit van duinpassage. Duinpassage vlakt MTBE pieken in het geïnfilterde water (uit de Afgedamde Maas) enigszins af, maar volledige verwijdering vindt niet plaats. MTBE gedraagt zich bij infiltratie vergelijkbaar met bijvoorbeeld bentazon en trichlooretheen (Stuyfzand en Luers, 1996).

### 3.2.2 *Grondwater*

Algemeen wordt aanvaard dat de belangrijkste bronnen voor verontreiniging van de bodem en grondwater ongevallen met benzine, lekkende leidingen, lekkages van benzinestations en autowerkplaatsen, en infiltratie van oppervlaktewater zijn. Alle kwetsbare grondwaterwinningen in Nederland lopen daarom in principe risico op de aanwezigheid van MTBE in het gewonnen water. De nu bekende MTBE verontreinigde grondwaterwinningen in Nederland zijn vooral gerelateerd aan de aanwezigheid van benzinestations.

De inschatting is dat de komende jaren een groter aantal MTBE verontreinigingen bekend zal worden. Dit hangt samen met het gebruik van MTBE (sinds eind jaren 80) en de ouderdom van het opgepompte grondwater. Hoewel de afgelopen jaren een groot aantal bodemsaneringen heeft plaatsgevonden, is hierbij veelal geen rekening gehouden met de eigenschappen van MTBE. Het Ministerie van VROM is recentelijk



een landelijk onderzoek gestart naar het voorkomen van MTBE in de Nederlandse bodem. Het onderzoek richt zich vooral op tankstations en opslagdepots van benzine.

## 4 Verwijdering / omzetting van MTBE

### 4.1 Inleiding

Uit een recente bestudering van meetdata blijkt dat in de Nederlandse zuiveringen MTBE slechts in beperkte mate wordt verwijderd: bij actieve koolfiltratie en oxidatie dalen de concentraties in veel gevallen, maar de verwijdering is niet compleet (Van den Berg en Puijker, 2005). Dezelfde conclusie kan worden getrokken uit Duits onderzoek (Baus et al., 2005). Bij snelfiltratie en beluchting wordt nauwelijks MTBE verwijderd (Van den Berg en Puijker, 2005).

In dit hoofdstuk wordt de effectiviteit van diverse zuiveringsstappen voor de verwijdering van MTBE beschreven op basis van gepubliceerde experimentele resultaten. Dit literatuuroverzicht is niet compleet, maar er is geprobeerd voor elke behandelingsmethode tenminste 2 referenties te gebruiken (§4.3). De volgende zuiveringstechnieken komen aan de orde:

- beluchting;
- adsorptieve processen en extractie (actieve kool, synthetische harsen, zeolieten);
- oxidatieve processen;
- membraanprocessen;
- biologische omzetting.

De kosten van MTBE-verwijdering met verschillende zuiveringsprocessen worden apart besproken (§4.4)

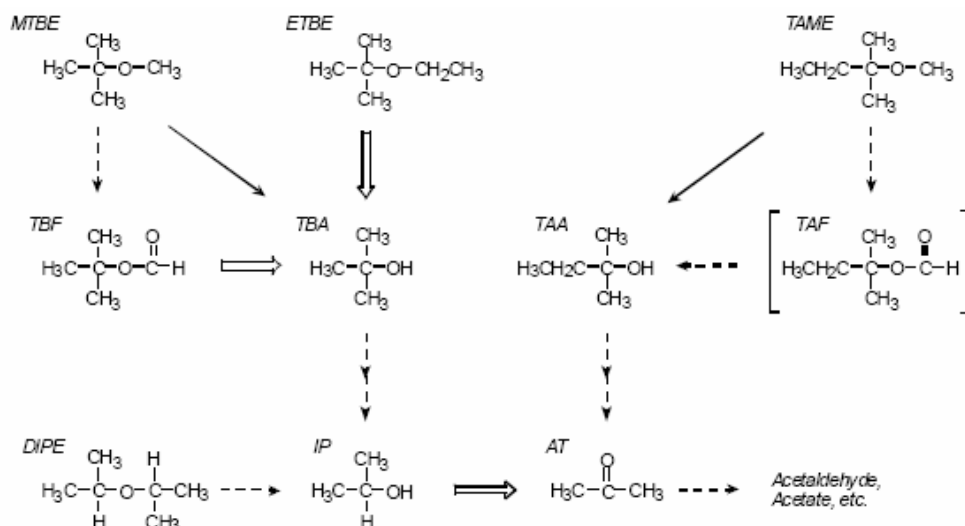
Alvorens in detail op de zuiveringsprocessen in te gaan, worden eerst de eigenschappen van MTBE en de afbraakroute van MTBE gegeven. Omdat MTBE op dit moment wel de meest, maar niet uitsluitend, toegepaste oxygenaat (zuurstofbevattende organische moleculen) in benzine is, worden ook andere oxygenaten en het afbraakproduct TBA in beschouwing genomen (§4.2). Na het literatuuroverzicht volgt een aantal praktijksituaties (§4.5). In §4.6 worden per zuiveringstechniek de belangrijkste punten opgesomd en worden criteria genoemd aan de hand waarvan de meest geschikte zuiveringstechniek kan worden geselecteerd.

### 4.2 Eigenschappen oxygenaten

Twee typen oxygenaten worden aan benzine toegevoegd: ethers en alcohols. Gebruikte ethers zijn methyl tert-butyl ether (MTBE), ethyl tert-butyl ether (ETBE), tert-amyl methyl ether (TAME) en diisopropyl ether (DIPE). Toegepaste alcoholen zijn ethanol (EtOH), methanol (MeOH) en tert-butyl alcohol (TBA). TBA kan daarnaast ook in de bodem en grondwater voorkomen omdat het een afbraakproduct is van MTBE en ETBE (Figuur 4.1).

De belangrijkste chemische en fysische parameters van de verschillende oxygenaten staan in Tabel 4.1. Ook de eigenschappen van BTEX-componenten (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen) zijn in deze tabel weergegeven. BTEX-componenten komen net als MTBE in benzine voor en zullen daarom vaak gelijktijdig worden aangetroffen.

De smaakgrens van MTBE ligt bij 39 µg/l, de geurgrens bij 15 µg/l. RIVM geeft als signaalwaarde 1 µg/l. Methaan en TBA zijn toxischer dan de andere oxygenaten.



Figuur 4.1: Afbraakroutes MTBE en andere oxygenaten (USEPA, 2004).

Tabel 4.1: Chemische en fysische eigenschappen van MTBE en andere oxygenaten en van BTEX (Deeb et al., 2003; EFOA, 2002).

Stof	Molecuul gewicht	Oplosbaarheid	Dampdruk	Log Koc	Henry constante
	g/mol	mg/l (20 of 25 °C)	mm Hg		-
MTBE	88,15	43000-54000	245-256	1,0-1,1	0,023-0,12
ETBE	102,18	26000	152	1,0-2,2	0,11
TAME	102,18	20000	68	1,3-2,2	0,052
DIPE	102,18	2000-9000	149-151	1,5-1,8	0,195-0,41
TBA	74,12	mengbaar	40-42	1,57	0,00048-0,00059
Ethanol	46,07	mengbaar	49-56	0,2-1,21	0,00021-0,00026
Methanol	32,04	mengbaar	122	0,44-0,92	0,00011
Benzeen	78,11	1,78	76-95	1,5-2,2	0,22
Tolueen	92,14	535	28,4	1,6-2,3	0,24
Ethylbenzeen	106,16	161	9,5	2,0-3,0	0,35
Xyleen	106,16	146	8,3	2,0-3,2	0,31

USEPA (2003) geeft analysemethoden voor oxygenaten (GC/MS en BC/FID). De detectiegrens is met 5 µg/l echter vrij hoog.

### 4.3 Literatuuroverzicht

#### 4.3.1 Beluchting

Hoe vluchtiger een component, des te eenvoudiger is deze te verwijderen via beluchting of strippen. MTBE heeft echter een lage Henry coëfficiënt in vergelijking met andere stoffen die met beluchting worden verwijderd. (De Henry constante is de concentratie van MTBE in lucht gedeeld door de concentratie van MTBE in water, waarbij deze concentraties in evenwicht zijn.) Berekeningen, gebaseerd op beluchtingsexperimenten, laten zien dat in een tegenstrooms gepakte striptoren, waarin 87,5% van de CO<sub>2</sub> en 75% van de polychlooretheen zouden worden verwijderd, slechts 57% van de MTBE vervluchtigt. Met een aanzienlijk hogere toren

(13 m t.o.v. 2 m) kan tot maximaal 75% van de MTBE worden verwijderd (Baus et al., 2005). De lucht/water verhouding was in de berekening steeds 18,4. Hogere verwijderingspercentages dan 75% kunnen alleen bereikt worden met een grotere lucht/water verhouding. Volgens Baus et al. (2005) stijgen de operationele kosten bij toenemende lucht/water verhouding. In een andere studie wordt echter geconcludeerd dat de operationele kosten juist een factor 2 lager zijn bij een grotere lucht/water verhouding (Sutherland et al., 2004). Ook uit deze studie blijkt dat de toren tot 4,5 keer zo hoog moet zijn als de verwijdering van 80% naar 99,5% moet worden verhoogd. Voor het ontwerp van de kolom is het dus van belang te weten welke MTBE influent concentraties zijn te verwachten en welke eisen er worden gesteld aan de effluent concentratie. Afhankelijk van de waterkwaliteit zal de beluchtinstallatie niet tot snel vervuilen door oxidatie van ijzer of door biofouling.

Omdat de lucht/water verhouding hoog moet zijn om MTBE uit water te verwijderen, ontstaat er een groot luchtvolume met een lage MTBE concentratie. Er is niet nagegaan of er wettelijke eisen zijn aan de uitstoot van MTBE naar de atmosfeer. MTBE kan met verschillende technieken uit de luchtstroom worden verwijderd, bv. adsorptie aan actieve kool; thermische en katalytische oxidatie, biologische behandeling en chemische oxidatie van de gasfase. Hoewel actieve kool niet zo erg effectief is en BTEX-componenten concurreren, is dit bij lage MTBE concentraties toch de beste behandelingsmethode. Bij hoge concentraties wordt oxidatie aanbevolen (Sahle-Demessie et al., 2002).

**Samenvatting beluchting:**

- Intensievere beluchting nodig dan gebruikelijk; grotere lucht/water verhouding;
- Verwijderingspercentages van 80% mogelijk;
- Verwijdering is niet afhankelijk van de waterkwaliteit;
- Met actieve koolfiltratie of oxidatieve technieken MTBE uit de luchtstroom verwijderen.

#### 4.3.2 *Adsorptie en extractie*

##### Actieve koolfiltratie

Nieuwe kool verwijdert MTBE redelijk. Echter, als de kool al een tijd wordt gebruikt, is de verwijdering van MTBE zeer gering, zeker bij lage MTBE concentraties en in de aanwezigheid van NOM in het water (Baus et al., 2005). Uit doorbraakcurves van MTBE in grondwater en oppervlaktewater met verschillende NOM concentraties blijkt dat de verwijdering van MTBE afneemt bij toenemende NOM concentratie (Shih et al., 2003). In een andere studie werd echter geen invloed van COD (chemical oxygen demand) op de verwijdering van MTBE gevonden. Wél vermindert de adsorptie van MTBE in de aanwezigheid van BTEX-componenten (Sutherland et al., 2004). Met kokosnoot-kool, dat een hogere affiniteit voor MTBE lijkt te hebben dan andere koolsoorten, kon 30% minder water worden behandeld als BTX aanwezig was (Ethylbenzeen werd in dit onderzoek niet meegenomen). Zowel de BTX concentratie als de MTBE concentratie gedoseerd in grondwater, was erg hoog in dit experiment (beide ca. 2 mg/l; Shih et al., 2003).

De hoeveelheid kool die nodig is om een bepaald volume water te behandelen (0,05 – 0,44 g/l) is maar in beperkte mate afhankelijk van de ingaande MTBE concentratie (in de range 0,023 – 5,3 mg/l) en het waterdebiet (Sutherland et al., 2004). Actieve koolfiltratie kan eventueel als “polishing step” worden gebruikt, na

een andere behandelingsstap die het grootste deel van de MTBE verwijdert (Melin et al., 2000).

#### Synthetische harsen

In een experiment met 11 adsorbentia, uitgevoerd met 1 mg/l MTBE in water vrij van organische stoffen, bleek kokosnoot-kool de hoogste evenwichts adsorptiecapaciteit te hebben voor MTBE gevolgd door de hars Ambersorb 572 (Shih et al., 2005). Eerdere experimenten toonden aan dat de adsorptie met Ambersorb 563 iets groter is dan die met Ambersorb 572. De verwijdering van MTBE (concentraties 20 en 1000 µg/l) met het hars Ambersorb 563 wordt veel minder beïnvloed door de aanwezigheid van NOM en BTX-componenten dan de verwijdering met actieve kool (Shih et al., 2005). Uit een recente studie blijkt echter dat o-xyleen wél preferentieel wordt geadsorbeerd. TBA wordt in mindere mate geadsorbeerd dan MTBE (Bi et al., 2005).

#### Zeolieten

Uit een studie met vijf verschillende commercieel verkrijgbare zeolieten in de zure vorm, blijkt dat MTBE wordt opgenomen in het zeoliet en wordt omgezet in de afbraakproducten TBA (t-butyl alcohol) en methanol. De afbraakproducten diffunderen weer langzaam uit het zeoliet. Dat MTBE niet wordt geadsorbeerd door het zeoliet blijkt uit een experiment met zeoliet in de natrium-vorm. Hierin blijkt geen MTBE te worden opgenomen. In de experimenten met de zeolieten HBEA<sub>25</sub> en HZ5<sub>80</sub> (met een ZSM5-zeolietstructuur) is na een contacttijd van 120 uur nog 300 mg/l MTBE over van de initiële concentratie van 2000 mg/l. Deze hoge concentratie werd gebruikt omdat werd onderzocht of zeolieten als “permeable reactive barrier” bij bodemsanering kunnen worden gebruikt (Centi en Perathoner, 2003).

In een andere studie werd een MTBE verwijdering van 5, 63 en 96% gevonden met respectievelijk de zeolieten Y, ZSM5 en MOR (mordeniet). De MTBE concentratie was 100 µg/l in MilliQ-water met 5 mg zeolite in 25 ml (batchexperiment). De verwijdering met ZSM5 is vergelijkbaar met die van actieve kool. Dat MOR de hoogste MTBE verwijdering laat zien, wordt verklaard met de hoge Si/Al-verhouding en de poriegrootte waar MTBE precies in zou passen. Aluminium zorgt in de zeolietstructuur voor lading, een zeoliet met een hoge Si/Al heeft relatief weinig lading en is dus hydrofoob, wat geschikt zou zijn voor adsorptie van MTBE. (Anderson, 2000) In deze studie wordt niet gesproken over MTBE-afbraak, maar dat kan wel plaatsgevonden hebben. De verwijdering van MTBE wordt berekend uit de concentraties MTBE in oplossing en niet door de MTBE concentratie op het zeoliet te bepalen. Bovendien zijn geen analyses uitgevoerd om concentraties afbraakproducten vast te stellen. MTBE kan dus omgezet zijn. Het is niet bekend in welke vorm (zuur of natrium) de zeolieten zijn gebruikt in deze studie. Anderson (2000) verwacht dat organische componenten in water (zoals humuszuren) de MTBE verwijderingscapaciteit niet zullen beïnvloeden vanwege de poriegrootte van de zeolieten. Wetsus onderzoekt momenteel de mogelijkheid MTBE-verwijdering met zeolieten te combineren met geavanceerde oxidatie (Harmsen et al., 2005).

#### MacroPorous Polymer Extraction

Het MacroPorous Polymer Extraction (MPPE) systeem maakt gebruik van een in de macroporen (70 – 80% porievolume) geïmmobiliseerde extractievloeistof. Koolwaterstoffen worden met dit systeem uit water verwijderd tot 99,999%. Dit is afhankelijk van het type verbinding en met name van de verdelingscoëfficiënt van de verbinding over water en de extractievloeistof en het waterdebiet. De verwijdering zou niet worden beïnvloed door aanwezigheid van andere koolwaterstoffen. Het systeem is reeds in gebruik voor de verwijdering van MTBE bij twee benzinstations

(99,2 en 99,9% verwijdering). Regeneratie van de extractievloeistof in het polymeer (polypropyleen) vindt plaats met lagedruk stoom (100 – 110 °C). Standaard wordt het polymeer elk uur gedurende circa 20 minuten met stoom gereinigd waarbij de verontreiniging naar de waterfase wordt overgebracht. De hoeveelheid stoom nodig voor regeneratie ligt in de orde van grootte van 2 – 6 kg stoom per m<sup>3</sup> water. Het systeem wordt continu bedreven door met 2 kolommen te schakelen. (D. Th. Meijer, 2005)

**Samenvatting adsorptie/extractie:**

- Van alle koolsoorten heeft kokoskool de hoogste MTBE-adsorptiecapaciteit;
- Adsorptie van MTBE met actieve kool is sterk afhankelijk van de waterkwaliteit: organische stof en BTEX-componenten reduceren de adsorptie van MTBE sterk;
- De adsorptiecapaciteit van Amborsorb 563 is vergelijkbaar met die van kool; de adsorptie neemt af in aanwezigheid van xyleen, maar wellicht is beïnvloeding door andere componenten in het water minder dan bij kool;
- Met het zeoliet Mordeniet wordt 96% van de MTBE verwijderd uit MilliQ water (MTBE: 100 µg/l; zeoliet: 0,2 g/l).
- Met het extractiesysteem MPPE is een verwijdering van MTBE van 99,9% bij een tankstation gerealiseerd.

#### 4.3.3 Oxidatie

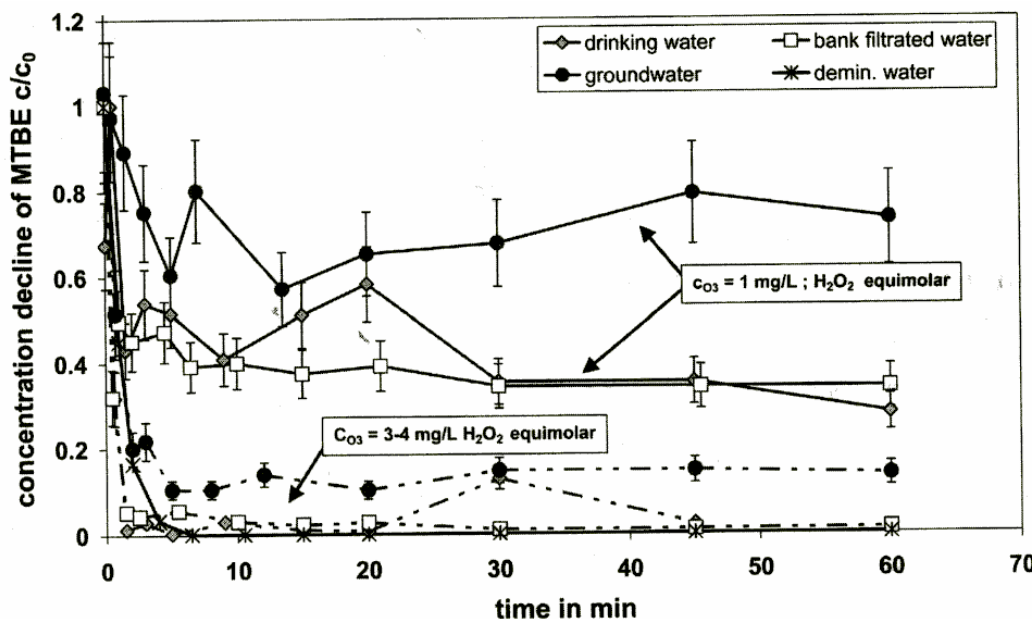
##### Ozon en ozon/peroxide

Bij een pH tussen 6 en 6,9 wordt MTBE bij een initiële concentratie van 10 µg/l in demi-water tot maximaal 40% omgezet, waarbij ozonconcentraties tot 4,5 mg/l zijn gebruikt (gebruikelijk: ~1 mg/l). Bij hogere pH (8,6 – 8,8) werd een omzetting van 80% bereikt na 20 minuten (ozonconcentratie ~1 mg/l). Met ozon/peroxide wordt MTBE wel volledig omgezet, onafhankelijk van de pH.

MTBE dat in drinkwater is opgelost, blijkt niet omgezet te worden met ozon alleen (Baus et al., 2005). Bij ozon/peroxide blijkt de omzetting afhankelijk te zijn van de ozon- en waterstofperoxideconcentratie (zie Figuur 4.2). Stoffen die de OH-radicalen consumeren zijn HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en NOM, waardoor de afbraak van MTBE minder efficiënt is dan in demi-water. Bij dosering van 1 mg/l ozon en een equimolaire hoeveelheid waterstofperoxide aan oeverfilteraat en grondwater, wordt respectievelijk ongeveer 50% en minder dan 20% van de aanwezige MTBE afgebroken (Baus et al., 2005).

In andere experimenten, met hogere ozonconcentraties (tot 10 mg/l) werden hogere verwijderingspercentages van MTBE uit drinkwater gevonden: 97,5% verwijdering bij een initiële MTBE concentratie van 200 µg/l; 50% bij een MTBE concentratie van 2000 µg/l. Bij deze hoge concentratie werkt de combinatie ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veel beter, terwijl dat bij de lage MTBE concentratie niet zo is. De hoeveelheid bromaat die wordt gevormd, overschrijdt de norm ruimschoots: 422 en 216 µg/l wordt gevormd bij respectievelijk de lage en de hoge MTBE concentratie (Liang et al., 2001). Bij dosering van ozon en waterstofperoxide, lijkt minder bromaat gevormd te worden bij een hogere peroxide/ozon ratio (Liang et al., 2001).

De pH-invloed bij afbraak met ozon alleen, geeft aan dat de omzetting van MTBE voornamelijk tot stand komt met OH-radicalen (Baus et al., 2005). Echter, ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> blijkt niet voor alle watertypes effectief te zijn. De afbraakproducten van MTBE (TBA en TBF) zijn evenals MTBE slecht afbreekbaar. Voor het afbreken van deze producten is een significante hoeveelheid extra ozon en waterstofperoxide nodig (Sutherland et al., 2004).



Figuur 4.2: Verwijdering van MTBE met ozon/peroxide – vergelijking van verschillende experimenten uitgevoerd in verschillende watertypes. Initiële MTBE concentratie: 10 µg/l.

#### UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

De parameter die aangeeft hoeveel elektrische energie met UV-middendruk lampen nodig is voor een verwijdering van 1 ordegrootte (EE/O) ligt voor de verwijdering van MTBE (1,2 - 8,6 kWh/1000 l/ordegrootte) hoger dan voor veel andere organische microverontreinigingen (bv. BTEX: 0,5 - 1,3; 1,4-dioxane: 0,5 - 1,6). Dit betekent dat relatief veel energie nodig is. Afhankelijk van de COD van het grondwater, wordt 55 tot minder dan 5% van de energie geabsorbeerd door de waterstofperoxide. Bovendien vangen andere componenten in het water de OH-radicalen af. Bicarbonaat (bij pH=7) en carbonaat (bij pH=9) vangen 15% tot meer dan 60% van de radicalen af. In aanwezigheid van BTEX-componenten (in grondwater) wordt ook minder MTBE afgebroken. De gebruikte dosis waterstofperoxide lag hoger dan gebruikelijk: 25 en 50 mg/l (Sutherland et al., 2004). In berekeningen gaat men er vervolgens van uit dat een omzetting van respectievelijk 80% en 95% kan worden bereikt; of dit ook werkelijk zo kan zijn, is niet duidelijk. Wel blijken de kosten ongeveer 3 keer zo hoog te zijn als de verwijdering van 80% naar 95% wordt gebracht (Sutherland et al., 2004).

#### UV/Ozon

De afbraak van MTBE gaat twee keer zo snel met UV-ozonisatie vergeleken met ozondosering alleen. De opbrengsten van bijproducten zijn vergelijkbaar, wat erop duidt dat het mechanisme van omzetting van MTBE voor ozonisatie en UV-ozonisatie gelijk is. Bij een ozondosering van 0,17 mg/l en een vermogen van 30 mJ cm<sup>-2</sup> (lagedruk UV-lamp: 254 nm) werd 1,2 mg/l MTBE in oppervlaktewater (turbiditeit 15 NTU) in 60 minuten voor 99,95% omgezet. Het water werd in dit experiment gerecirculeerd waarbij de recirculatie tijd ongeveer 100 s was (Graham et al., 2004). Een dergelijk procesontwerp is voor het behandelen van grote waterdebieten niet realistisch.

#### UV/TiO<sub>2</sub>

Titaniumdioxide kan een groot aantal organische moleculen compleet mineraliseren via fotokatalytische reacties. Het is een stabiele, niet-toxische stof die niet wateroplosbaar is. UV/TiO<sub>2</sub> lijkt daarmee een interessant proces om MTBE af te

breken (Zang en Farnood, 2005). De afbraak van MTBE volgt een pseudo-eerste orde kinetiek. De reactieconstante, bepaald met een MTBE concentratie van 80 mg/l en een TiO<sub>2</sub>-concentratie van 20 mg/l is ongeveer 0,01 min<sup>-1</sup> en niet zo erg afhankelijk van de UV-intensiteit (energie van de lamp tussen 600 en 1000 W, golflengtes 200 – 700 nm). In een zogenaamde “falling film slurry reactor”, waarin een dunne film (ca. 0,2 mm) met TiO<sub>2</sub>-deeltjes wordt belicht werd MTBE in demi-water in twee uur voor 99% omgezet (MTBE concentratie 50 - 1000 µg/l; 0,1 g/l TiO<sub>2</sub>; middendruk UV-lamp 1000 W; golflengte < 380 nm). De slurry werd gerecirculeerd. De afbraak in grondwatermonsters was significant lager (tot ca. 90% afbraak in 2 uur). Voor deze geringere afbraak zijn twee redenen: 1. Een vermindering van de fotokatalytische activiteit door hechting van opgeloste ionen (metalen en chloride); 2. preferente adsorptie van BTEX componenten aan het titaniumdioxide oppervlak. Deze componenten werden ook sneller omgezet dan MTBE (Almquist et al., 2003). Op basis van de benodigde reactietijd kan worden geconcludeerd dat het UV/TiO<sub>2</sub> oxidatieproces van weinig praktische waarde is. Eerder onderzoek heeft eveneens aangetoond dat het proces duur is voor toepassing bij de drinkwaterbereiding (Ijpelaar et al., 1997).

#### Fenton reagens

Bij de fentonreactie is geen zuurstof nodig om OH-radicalen te vormen, daarom lijkt deze geschikt voor sanering van de bodem:



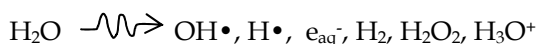
De reactie is snel: in de eerste 5 minuten vindt de meeste afbraak van MTBE plaats ( $k_{\text{OH}\cdot} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). MTBE wordt voornamelijk omgezet in TBF, TBA, methylacetaat en aceton. In het beste geval werd 31,7% van de MTBE volledig gemineraliseerd. Bij neutrale pH verloopt de reactie overigens vrij slecht, slechts 10% van de 1 mg/l MTBE wordt omgezet. Bij pH = 5 is de omzetting hoger dan 90% (Burbano et al., 2005).

#### Permanganaat

De snelheid van oxidatie door permanganaat ligt 2 à 3 ordegrottes lager dan die van geavanceerde oxidatieprocessen. Mede gezien de goede stabiliteit van permanganaat in de bodem, kan het eventueel wel worden gebruikt bij omzetting van MTBE in de bodem (Damm et al., 2002).

#### Gammastraling en E-beam

Bij bestraling met gammastraling of electronen ontstaan de volgende reactieve componenten:



Per 100 eV (1,610<sup>-17</sup> J) geabsorbeerde energie worden 2,7 OH-radicalen gevormd (Cooper et al., 2002). In een aantal studies is geconcludeerd dat de reactiesnelheid van MTBE met OH-radicalen een stuk sneller verloopt dan met H• of e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. De reactiesnelheidsconstante voor MTBE met OH-radicalen is ongeveer 2·10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. De reactiesnelheidsconstanten van BTEX-componenten liggen hoger (5-8·10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (O’Shea et al., 2002). Deze componenten worden sneller afgebroken en vangen daarmee ook de OH-radicalen weg, waardoor MTBE minder snel afbreekt. De belangrijkste afbraakproducten zijn TBA en TBF (tert-butyl formaat). TBF wordt nog langzamer afgebroken dan MTBE ( $k=5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Hardison et al., 2002). De uitkomsten van deze studies geven aan dat geavanceerde oxidatieprocessen geschikt zijn voor MTBE omzetting omdat hierbij OH-radicalen worden gevormd.



Er zijn ook praktijkproeven gedaan met electron beam met diep grondwater waaraan ongeveer 200 µg/l MTBE is toegevoegd. In de tijd neemt de geabsorbeerde stralingsdosis toe, zodat steeds meer MTBE wordt afgebroken. Bij een geabsorbeerde dosis van 2,3 kGy (1 Gray = 1 J/kg) is 90% van de MTBE afgebroken. In grondwater waaraan ook andere componenten werden toegevoegd, was een aanmerkelijk hogere dosis nodig (11 - 16 kGy) (Cooper et al., 2002). De stralingsenergie wordt naarmate meer MTBE is afgebroken steeds minder efficiënt benut, wat waarschijnlijk wordt veroorzaakt door competitieve afbraak van de gevormde afbraakproducten van MTBE (Basfar et al., 2005).

**Samenvatting oxidatie:**

- OH-radicalen zijn het effectiefst; reactieconstante  $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;
- Geavanceerde oxidatieprocessen zijn effectiever dan ozon;
- Zowel BTEX-componenten als organische stof verminderen de effectiviteit van de oxidatieve behandeling;
- Als het water wordt gerecirculeerd zijn hoge verwijderingspercentages mogelijk; voor toepassing bij drinkwater is dit geen reële optie;
- Bij de afbraak van MTBE worden TBA en TBF gevormd. Voor volledige mineralisatie tot H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> zijn hogere doses (of recirculatie) nodig.

#### 4.3.4 Membraanscheidingen

##### Membraanfiltratie

Hoewel membraanfiltratie meer en meer wordt gebruikt, wordt het in publicaties over verwijdering van MTBE als een te dure techniek omschreven.

Het molecuulgewicht van MTBE (88.14 Da) is lager dan de molecular weight cut-off van nanofiltratiemembranen (200-400 Da). Toch is de retentie van MTBE met een Trisep nanofiltratiemembraan vrij hoog: 94%, de concentratie in de voedingsstroom naar het Trisep membraanelement was 2 µg/l. Zeer waarschijnlijk vormt MTBE waterstofbruggen met het omringende water, waardoor de effectieve molecuulstraal groter is dan verwacht kan worden op basis van het molecuulgewicht.

Er moet rekening mee worden gehouden dat de retentie van een installatie op praktijkschaal lager uitvalt omdat daarbij meerdere membraanelementen na elkaar zijn geschakeld (Cazau, 2004, Hofman et al., 2005).

Het zal waarschijnlijk niet toegestaan zijn een membraanconcentraatstroom met daarin MTBE te lozen. Een behandeling van de concentraatstroom is dus noodzakelijk.

##### Pervaporatie

Een ander proces waarbij membranen worden gebruikt, is pervaporatie. Pervaporatie is selectieve verdamping van een component die wordt afgescheiden van de vloeistofstroom door middel van een membraan. De selectiviteit ( $\beta = C_{\text{MTBE,permeaat}}/C_{\text{MTBE,voeding}}$ ) is vooral afhankelijk van de membraanweerstand en de langsstroomsnelheid aan de voedingszijde. Bij MTBE concentraties tussen 0,1 en 10 g/l (geen andere opgeloste componenten) werd een selectiviteit tussen 68 en 350 gevonden. Vanwege de lage Henry coëfficiënt is de selectiviteit niet zo heel erg hoog. De totale permeaatflux (met daarin maximaal 6% MTBE) was 0,31-0,72 kg/m<sup>2</sup>h voor 2 verschillende polymere membranen met een (open) keramische steunlaag (Yoshida en Cohen, 2004).

**Samenvatting membraanscheiding:**

- Hoge retentie van MTBE met een nanofiltratiemembraan;
- Invloed van de watermatrix onbekend.

#### 4.3.5 *Biologische omzetting*

Hoewel in verschillende studies geen afbraak van MTBE door microorganismen is gevonden, is er inmiddels voldoende bewijs dat MTBE wel biologisch afbreekbaar is (Fiorenza en Rifai, 2003). In de bodem is de halfwaardetijd van MTBE echter meestal langer dan 2 jaar (Fayolle et al., 2001).

Het voordeel van volledige mineralisatie van MTBE door microbiologische afbraak is dat er geen reststroom met MTBE of bijproducten meer hoeven te worden verwerkt (Fayolle et al., 2001). Er zijn inmiddels ruim 100 artikelen gepubliceerd waarin onderzoek op het gebied van microbiologische degradatie van MTBE wordt beschreven. Het betreft onderzoek met relatief hoge MTBE concentraties (1-100 mg/l); in labopstellingen, diverse typen reactoren en in de bodem. De laboratorium onderzoeken zijn gedaan onder condities die het meest relevant zijn voor een mogelijke MTBE verwijdering bij de drinkwaterproductie. Het gaat dan om aerobe afbraak van MTBE aeroob tot CO<sub>2</sub> en biomassa. Alhoewel er zijn studies zijn met reïncultures, lijkt de afbraak met mengculturen beter te verlopen. Vaak, echter, wordt MTBE niet volledig omgezet, de afbraak van TBA en HIBA zijn limiterend. Over het algemeen is de waargenomen groei op MTBE langzaam, maar het lijkt erop dat er steeds meer soorten/varianten worden ontdekt die daar beter toe in staat zijn (Fiorenza en Rifai, 2003). Soorten die alkanen af kunnen breken, blijken ook vaak MTBE om te kunnen zetten. De enzymproductie voor de MTBE afbraak kan met alkanen op gang worden gebracht (Fiorenza en Rifai, 2003; Fayolle et al., 2001) wat wijst op een cometabolisch proces. De omzettingssnelheid van MTBE kan dan oplopen tot ongeveer 50 nmol/min/mg eiwit (Fiorenza en Rifai, 2003). In bioreactoren kan een behoorlijk groot deel van de MTBE worden omgezet, vooral in reactoren waarin de microorganismen zich aan een oppervlak kunnen hechten. Gemengde culturen geven in bioreactoren vaak betere resultaten dan een monocultuur (Fiorenza en Rifai, 2003).

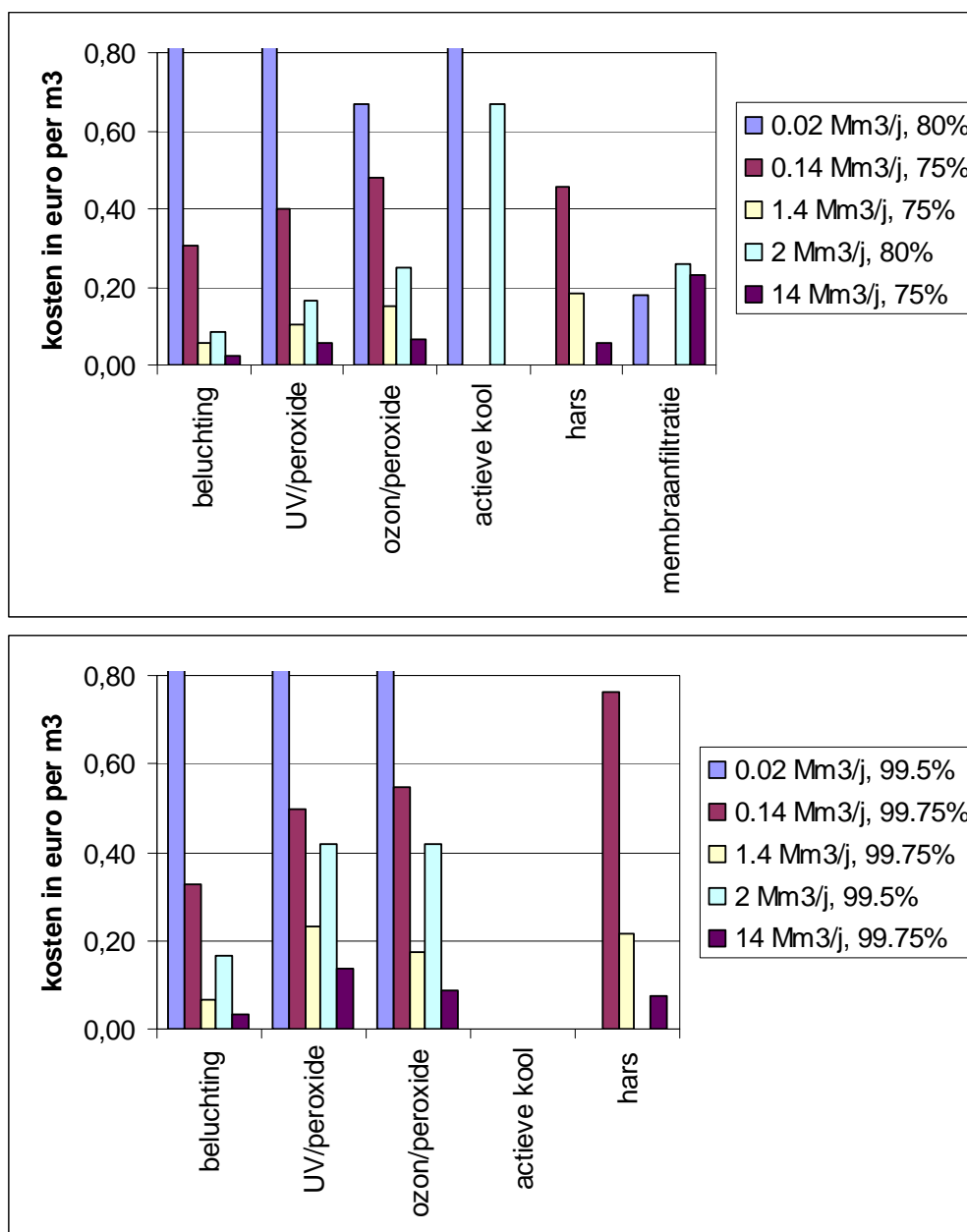
In 2004 zijn voor het eerst resultaten gepubliceerd van afbraak van MTBE in een zandfilter bij conventionele drinkwaterbereiding (Arvin et al., 2004). De ingaande MTBE-concentraties lagen tussen 10 en 65 µg/l; de effluentconcentraties van het zandfilter lagen onder 5 µg/l bij een filtratiesnelheid van 1,1 m/uur. Bij een hogere filtratiesnelheid van 3 m/uur was de MTBE-verwijdering aanvankelijk slechts 20%, maar in 4 weken liep dit op naar 95%. Dit geeft aan dat de micro-organismen die MTBE afbreken langzaam groeien. Verschillende terugspoelstrategieën bleken geen effect te hebben op de MTBE verwijdering. Alleen bij een lange luchtspoeling (67,5 m/uur, 10 - 19 minuten met tegelijkertijd een waterspoeling (26 m/uur, 2 - 5 minuten) verminderde het verwijderingspercentage van MTBE van 95% naar 67-81% (Arvin et al., 2004). Het is niet bekend welke micro-organismen in het zandfilter aanwezig waren.

##### **Samenvatting biologische afbraak:**

- MTBE is een verbinding die moeilijk afbreekbaar is; de afbraaksnelheid is duidelijk lager dan de meeste makkelijk afbreekbare verbindingen in water (AOC);
- aerobe afbraak gaat sneller dan anaerobe afbraak;
- MTBE kan als enkele C-bron worden benut, maar ook in mengsels met andere verbindingen als alkanen (cometabolisch) ;
- de afbraak van TBA, één van de mogelijke tussenproducten bij de afbraak, is een snelheidslimiterende factor bij volledige mineralisatie tot CO<sub>2</sub>;
- microbiële afbraak van MTBE in een zandfilter is aangetoond, maar voor een duidelijk uitspraak over de waarde van biologische MTBE afbraak bij de drinkwaterbereiding is meer onderzoek nodig.

#### 4.4 Kosten

In figuur 4.3 zijn de kosten van een aantal technieken naast elkaar gezet bij verschillende debieten en verwijderingspercentages. Alleen de kosten van het proces zelf zijn meegenomen. Eventuele kosten voor een extra voorbehandelingsstap of om reststromen te behandelen moeten daarbij worden opgeteld. Daarnaast geldt bij de oxidatieve processen dat MTBE wel is verwijderd, maar hierbij is geen rekening gehouden met de afbraak van TBA en andere bijproducten. Bij volledige mineralisatie zouden de kosten voor geavanceerde oxidatieprocessen een factor twee hoger kunnen liggen (Sutherland et al., 2004).



Figuur 4.3: Kosten voor de verwijdering van MTBE met de genoemde technieken. a) bij een verwijdering van 75 of 80%; b) bij een verwijdering van 99,5 of 99,75%. (0,02 en 2 miljoen m<sup>3</sup>/jaar: Sutherland et al., 2004; 0,14, 1,4 en 14 miljoen m<sup>3</sup>/jaar: Melin, 2000; membraanfiltratie: DHV kostenspreadsheet).

De kosten van beluchting zijn onafhankelijk van de waterkwaliteit. Bij vergelijking van vijf watertypes bleken de kosten voor eenzelfde behandeling (met hetzelfde debiet en hetzelfde verwijderingspercentage) tot een factor 20 uiteen te lopen. In figuur 4.3 zijn de minimale kosten weergegeven.

De kosten van membraanfiltratie (omgekeerde osmose) zijn berekend met de DHV kostenspreadsheet. Aangenomen is dat een verwijdering van 80% hiermee kan worden behaald. Voor het laagste debiet (0,02 miljoen m<sup>3</sup>/jaar) is gerekend met de spreadsheet voor kosten op kleine schaal. Deze kosten zijn echter gebaseerd op industriële toepassingen, die in het algemeen goedkoper worden uitgevoerd dan in de drinkwatersector gebruikelijk is.

Om een verwijdering van 80% te bereiken bij een laag debiet (0,02 miljoen m<sup>3</sup>/jaar) lijkt membraanfiltratie het goedkoopst. Bij hogere debieten is intensieve beluchting de voordeligste optie. Om de gewenste verwijdering te halen, is bij sommige watertypes een toren van meer dan 10 m hoog nodig (Sutherland et al., 2004).

Ten opzichte van de huidige drinkwaterprijs van circa € 1,45 / m<sup>3</sup> liggen de kosten voor verwijdering van MTBE hoog.

## 4.5 Praktijksituaties MTBE-verwijdering

### 4.5.1 *Pidpa - Westerlo*

De Pidpa pompt in Westerlo (provincie Antwerpen) ondiep grondwater op en behandelt dat, samen met water opgepompt op een drietal andere locaties, met beluchting, flocculatie, zandfiltratie en desinfectie. Het is een kwetsbare winning. Bovendien ligt het pompstation naast de rivier de Grote Nete. Het aangetrokken oeverfilteraat wordt middels schermputten teruggepompt naar de rivier om te voorkomen dat organische microverontreinigingen uit het rivierwater in het ruwwater terecht komen.

In 1997 meldde de eigenaar van een tankstation op 700 m afstand van het puttenveld dat een lek was geconstateerd dat wellicht sinds 1988 benzine lekte. Hierop hebben de Pidpa en de oliemaatschappij de volgende acties ondernomen, waarop hieronder wordt ingegaan:

1. vaststellen van de omvang van het probleem;
2. onderzoek naar volstromsverwijdering MTBE en benzeen;
3. zuivering van verontreinigd water uit 3 interceptieputten en monitoring.

#### Vaststellen van de omvang van het probleem

Om te beginnen werden peilputten geboord, maar alleen vlak bij het tankstation werden verontreinigingen gemeten. Uit grondwaterstromingsberekeningen bleek hoe de stroombanen richting pompstation liepen, waarna nieuwe peilputten langs deze stroombanen zijn geboord. In de kern van de benzinepluim zijn concentraties tot 20000 µg/l gemeten voor MTBE en benzeen tot 7000 µg/l. De snelheid van verplaatsing in de bodem is voor MTBE ongeveer gelijk aan die van de watersnelheid. De benzeenverontreiniging loopt daarop iets achter. De totale breedte van de pluim is slechts 90 meter, waardoor bij de eerste boringen van peilputten niet in de pluim werd gemeten. De diepte varieert met de afstand tot het tankstation (op 300 meter afstand worden de hoogste MTBE en benzeenconcentraties op 20-25 m diepte gemeten).

#### Onderzoek naar volstromsverwijdering MTBE en benzeen

Om voorbereid te zijn op het behandelen van de naderende verontreiniging, heeft de Pidpa onderzoek verricht naar intensieve beluchting. In de bestaande zuivering zou deze zuiveringsstap ingepast kunnen worden na de zandfiltratie zodat geen ijzervervuiling optreedt in de beluchter. Het onderzoek is uitgevoerd met een 5,5 m hoge toren gevuld met 2-inch pall ringen. De capaciteit was 5 m<sup>3</sup>/uur water met een

maximale lucht/water verhouding van 128. De proeven met een hogere lucht/water verhouding zijn uitgevoerd met een lagere watercapaciteit. De lucht/water verhouding en de concentraties MTBE en benzeen zijn gevarieerd. Daarnaast is ook 1,2-dichloorethaan meegenomen omdat deze stof o.a. voorkomt in het rivierwater. De eisen aan het effluent waren: MTBE: 5 µg/l, benzeen: 1 µg/l, 1,2-dichloorethaan: 3 µg/l.

Bij een lucht/water verhouding van 80 was het verwijderingsrendement 65% voor MTBE, 87 % voor 1,2-dichloorethaan en 98% voor benzeen. Bij een verhouding van 130 werd 80% van de MTBE verwijderd en een maximale verwijdering van 95,2% werd verkregen bij een lucht/water verhouding van 250. Dit is een aanzienlijk hogere verhouding dan in literatuur wordt gevonden. Deze praktijkproeven gaven dus een minder goede verwijdering dan aan de hand van de literatuur werd verwacht.

Overigens zijn ook de kosten aanzienlijk omdat de luchtstroom voor gebruik gefiltreerd moet worden om contaminatie van het water met micro-organismen te voorkomen.

Bij proeven met micro-organismen is geen afbraak waargenomen.

#### Zuivering van verontreinigd water uit interceptieputten en monitoring

Uiteindelijk is in overleg met de oliemaatschappij besloten het verontreinigde water apart op te pompen en te behandelen, zodat de winning gevrijwaard blijft van MTBE en benzeen. Hiertoe zijn 3 interceptieputten geboord, vooraan, in het midden en aan het eind van de pluim, waaruit in totaal circa 15 m<sup>3</sup>/uur wordt opgepompt. Uit berekeningen bleek dat dit de meest efficiënte positionering van de putten zou zijn. Het water wordt achtereenvolgens behandeld met beluchting (schotels), automatische zandfiltratie, beluchting in striptoren. De lucht wordt behandeld met een actieve koolfilter. Het effluent wordt geloosd op de Grote Nete en mag maximaal 175 µg/l MTBE bevatten. Deze sanering is in handen van de oliemaatschappij. De concentraties van de verontreinigingen in het opgepompte water nemen in de loop van de tijd af. Echter, de installatie heeft ruim een half jaar stilgelegen door problemen met verstopping door ijzer, terwijl wél water werd opgepompt voor de drinkwaterproductie omdat de Pidpa hiervan niet op de hoogte was gesteld. Hierdoor is de MTBE-pluim voorbij de eerste interceptie-put geschoten. Hier moet nog een oplossing voor gevonden worden.

Tot nu toe zijn geen verhoogde MTBE concentraties gemeten in het ruwwater. Het onderscheppen van de MTBE in interceptieputten werkt dus goed, mede omdat de pluim redelijk smal is. Een volstromsverwijdering met beluchting zou aanzienlijk kostbaarder zijn, vooral vanwege de grote hoeveelheden voor te behandelen lucht. Pidpa verwacht dat de sanering nog zeker tot 2015 door moet gaan.

#### **4.5.2 Vitens - Zutphen**

Vitens behandelt in Zutphen water uit een interceptieput met een zandfilter (ontijzering) en in een striptoren. De MTBE-concentratie in het opgepompte water ligt tussen 20 en 50 µg/l en in het effluent onder 5 µg/l. Het verwijderingsrendement van de 5,5 m hoge toren ligt boven 90% bij een lucht/water-verhouding van 125. Met het waterschap is afgesproken dat het effluent op oppervlaktewater geloosd mag worden. De lucht wordt nabehandeld met actieve kool. Vitens heeft gekozen voor strippen omdat zij zocht naar een snel inzetbare techniek, waarmee voldoende effectief de MTBE uit de relatief kleine waterstroom kan worden verwijderd. In bijlage I is de zeer recente publicatie van Vitens in H<sub>2</sub>O opgenomen.

#### **4.5.3 Oasen - Kamerik**

In 2003 werd tijdens een verkennende bemonsteringsronde MTBE aangetroffen in het reine water van zuiveringsstation "De Hooge Boom" te Kamerik. Er was sprake van

snel stijgende concentraties. Als gevolg hiervan is direct ingegrepen door middel van het afkoppelen van de pompput uit het productieproces en is nader onderzoek uitgevoerd naar de bron van deze verontreiniging. Verwijdering van MTBE met intensieve beluchting en met omgekeerde osmose is onderzocht.

Plaatbeluchting heeft een verwijderingsrendement voor MTBE van 71% bij een lucht-water verhouding van 400. Op basis van dit resultaat en uitgaande van een mogelijk stijgende MTBE concentratie in de toekomst, beschouwt Oasen de techniek van intensieve beluchting in deze specifieke omstandigheden als ontoereikend. De verwijdering van MTBE uit onbehandeld grondwater met omgekeerde osmose is minimaal 99,5%. Deze resultaten zijn behaald met drie verschillende typen membranen bij een recovery van circa 70% en een gemiddelde flux van 12 l/m<sup>2</sup>/h. Hiermee is omgekeerde osmose een geschikte techniek voor de verwijdering van MTBE uit het grondwater van zuiveringsstation De Hooge Boom. In bijlage II is de zeer recente publicatie van Oasen in H<sub>2</sub>O opgenomen.

#### 4.6 Criteria voor selectie MTBE-verwijderingsproces

- Mate van verwijdering;
- Afhankelijkheid verwijdering van de watermatrix;
- Kosten;
- Praktijkervaring met het proces (beluchting en AKF worden al toegepast);
- Bijproductvorming;
- Behandeling of lozing van reststromen;
- Tijdsduur benodigd voor investeringen (als er een acuut probleem is, wil je wel snel iets neerzetten);
- Verwijdering van verschillende organische microverontreinigingen, naast verwijdering van MTBE;
- Chemicaliënverbruik;
- Milieu-effecten (energieverbruik);
- Effect op andere zuiveringsprocessen;
- Benodigde aanvullende zuivering (voor- of nabehandelingsstappen).

Techniek / aspect	Verwijdering	Watermatrix	Reststr. Bijprod.	praktijk *	kosten	Opstart-snelheid *
Beluchting	000	00000	00	00000	0000	0000
AKF **	00	0	00000	00000	00	000
Hars/zeoliet	000	0000	00	000	000	000
Ozon	0	0	00	000	000	00
AOP **	0000	00	00	00	000	00
γ - straling	000?	?	?	0	?	00
NF **	000	?	00	00	00	000
microbieel	000	0000	00000	000	000	0

Meer bolletjes = hogere (positievere) score t.o.v. andere technieken op dat aspect

\* Praktijk: is er praktijkervaring met dit proces?

Opstart-snelheid: als een probleem met MTBE wordt gesignaleerd, hoe lang duurt het dan voordat een installatie is gebouwd? Dit is o.a. afhankelijk van de omvang van zo'n installatie en de voor pilotonderzoek benodigde tijdsduur.

\*\*AKF: actieve koolfiltratie; AOP: geavanceerde oxidatieprocessen; NF: nanofiltratie



# 5 Conclusies en aanbevelingen

## 5.1 Conclusies

### Emissiebronnen

De voornaamste risicofactoren voor emissie van MTBE naar water zijn productie en op- en overslag. SABIC is de enige MTBE productielocatie in het stroomgebied van de Maas welke stroomopwaarts gelegen is ten opzichte van de Nederlandse drinkwaterbedrijven. In het stroomgebied van de Rijn bevinden zich (in Duitsland) drie MTBE productielocaties, welke stroomopwaarts gelegen zijn ten opzichte van de Nederlandse drinkwaterbedrijven. Informatie over situering en capaciteiten van op- en overslagbedrijven is echter onvoldoende beschikbaar.

### Aanwezigheid in de bronnen

Hoewel de huidige concentraties MTBE in drinkwater de signaleringswaarde van 1 µg/l nog niet overschrijden, is er voldoende aanleiding om kritisch te zijn over de aanwezigheid van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater. Redenen hiervoor zijn zowel het niveau van de MTBE concentraties in oppervlaktewater als het lage rendement van de in Nederland toegepaste zuiveringstechnieken voor verwijdering van een stof als MTBE. Zowel beleid als onderzoek dient oog te hebben voor de diffuse en de incidentele verontreiniging van de Rijn en Maas met MTBE. Een efficiënte aanpak om problemen met MTBE te voorkomen, zal alleen succesvol kunnen zijn indien wordt gestreefd naar een gezamenlijke (en grensoverschrijdende) aanpak. Bij grondwaterwinningen is het de verwachting dat de komende jaren in meer kwetsbare winningen MTBE zal worden aangetroffen. Het verschil met oppervlaktewater is de blijvend hogere MTBE concentratie in grondwater.

### Mogelijkheden voor zuivering

In de experimenten beschreven in de literatuur zijn de MTBE concentraties vaak hoog in vergelijking met de MTBE concentraties die we in Nederland in grondwater en oppervlaktewater aantreffen.

Bij veel behandelingstechnieken blijkt de watermatrix (ionen, organische stof) een negatief effect te hebben op de verwijdering van MTBE. Met name BTEX-componenten, die evenals MTBE in benzine voorkomen, zorgen voor een verlaging van de MTBE verwijdering. Veel experimenten zijn echter oriënterend van karakter geweest en uitgevoerd in demi- of MilliQ-water. Vergelijking van de verwijdering van MTBE uit verschillende watertypes, met verschillende waterbehandelingsmethodes, laat zien dat de watermatrix bepalend is voor de effectiviteit van de behandelingsmethode.

Ontgassing in een gepakte toren wordt in de praktijk al toegepast en is, hoewel de vluchtigheid van MTBE laag is, bij lage MTBE concentraties goed toepasbaar. Een voordeel van beluchting in vergelijking met andere processen is dat de MTBE verwijdering nauwelijks wordt beïnvloed door de samenstelling van het water. Er moet wel nagedacht worden hoe vervuiling van de installatie kan worden voorkomen en of en hoe de MTBE-bevattende luchtstroom wordt behandeld. Actieve-koolfiltratie lijkt niet erg effectief, zeker niet in de aanwezigheid van organische stof en/of BTEX-componenten. Omdat synthetische harsen en zeolieten een bepaalde, kleine, poriëgrootte hebben, wordt verwacht dat de MTBE-verwijdering minder wordt beïnvloed door organische stof. BTEX-componenten beïnvloeden de adsorptie van MTBE op harsen wél. Bovendien ligt de



adsorptiecapaciteit van deze materialen hoger dan die van actieve kool. Het is niet geheel duidelijk of zeolieten MTBE adsorberen of dat het zeoliet de omzetting van MTBE katalyseert. Bij twee benzinestations blijkt MTBE goed te kunnen worden verwijderd (> 99%) met het extractiesysteem MPPE.

Verschillende, met name geavanceerde, oxidatieprocessen zijn onderzocht. Hieruit blijkt dat OH-radicalen MTBE effectief afbreken. OH-radicalen kunnen op verschillende manieren worden gevormd: ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Ozon, UV/TiO<sub>2</sub>, fenton reagens en straling. Omdat andere stoffen dan MTBE de radicalen kunnen wegvangen, is bij deze processen de watermatrix (ook de pH) van belang. De gebruikte doses (ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zijn in vergelijking met de huidige procesvoering vaak hoog. Gebruik van ozon en afwezigheid van een overmaat aan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kunnen tot verhoogde bromaatconcentraties leiden. Voor de volledige mineralisatie van MTBE moeten de doses circa een factor twee hoger zijn omdat de afbraakproducten van MTBE (TBA en TBF) niet zo reactief zijn.

Membraanprocessen zijn nauwelijks onderzocht. In veel publicaties wordt genoemd dat membranen te duur zijn voor waterbehandeling, maar de praktijk is tegenwoordig anders. Een nanofiltratiemembraan blijkt een behoorlijke MTBE retentie te hebben. Er zal wel gekeken moeten worden naar opschaling en de behandeling van de MTBE-rijke concentraatstroom.

Biologische afbraak van MTBE levert een "schoon" product op, maar lijkt vooralsnog beter geschikt voor bodemsanering dan voor behandeling van water met lage MTBE concentraties. Recentelijk is echter afbraak van MTBE in een zandfilter aangetoond.

Op basis van de informatie uit dit haalbaarheidsonderzoek kan worden geconcludeerd dat de gangbare zuiveringstechnieken als beluchting met 'normale' lucht-water verhouding en actieve-koolfiltratie) niet of onvoldoende in staat zijn om MTBE uit water te verwijderen. Eerder onderzoek had al aangetoond dat coagulatie, sedimentatie en snelfiltratie geen invloed hebben op de MTBE-concentratie. Oxidatie kan de concentratie verlagen, maar een vergaande omzetting wordt onder de huidige procescondities niet bereikt (Van den Berg en Puijker, 2005).

Voor het realiseren van een vergaande MTBE-verwijdering zijn geavanceerde (geavanceerde oxidatie, membraanfiltratie) of zeer specifieke (zeolieten, extractie) technieken nodig. De proceskeuze hangt af van de mate van verontreiniging van het water en daarmee de kosten. Indien alleen MTBE dient te worden verwijderd (bijvoorbeeld grondwater in de buurt van een benzinestation) kunnen zeolieten zeer effectief zijn. In gevallen waarbij MTBE één van de verontreinigingen is (bijvoorbeeld oppervlaktewater) kunnen zwaardere technieken kosteneffectief worden ingezet.

## 5.2 Aanbevelingen voor vervolgonderzoek

Onafhankelijk van de techniek die als meest veelbelovend wordt geselecteerd, is er een aantal punten waarmee rekening moet worden gehouden of die aandacht verdienen:

- Werk met de reële (lage) MTBE-concentraties;
- MTBE oplossen in oppervlaktewater/grondwater, eventueel ook BTEX-componenten toevoegen, zodat naar de relevante watermatrix wordt gekeken (tenzij er rekening wordt gehouden met aanwezige voorbehandelingsstappen);
- Bij afbraakprocessen: is het nodig dat afbraakproducten verder worden omgezet (toxiciteit van de afbraakproducten?); wat is de afbreekbaarheid van de tussenproducten?
- Hoe behandel je MTBE-rijke reststromen?

## 6 Referenties

- Achten, C., A. Kolb, W. Puttmann, P. Seel en R. Gühr (2002), Methyl tert-butyl ether (MTBE) in river and wastewater in Germany 1. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3652-3661.
- Almquist, C.B., E. Sahle-Demessie, J. Enriquez, en P. Biswas (2003), The photocatalytic oxidation of low concentration MTBE on titanium dioxide from groundwater in a falling film reactor, *Environmental Progress* 22, 14-23.
- Arvin, E., L.K. Nielsen, A.G. Tully, H.-J. Albrechtsen en H. Mosbæk (2004), MTBE removal by biofiltration in a water works, in: Van Loosdrecht, M. en J. Clement (eds), *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> IWA Leading-Edge conference on Water and Wastewater Treatment Technologies*
- Basfar, A.A., H.M. Khan, A.A. Al-Shahrani en W.J. Cooper (2005), Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform, kinetic modelling, *Water Research* 39, 2085-2095.
- Baus, C., H-W. Hung, F. Sacher, M. Fleig, en H.J. Brauch (2005), MTBE in drinking water production - occurrence and efficiency of treatment technologies, *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 33 (2), 118-132.
- Van den Berg, G.A. en L.M. Puijker (2005), Voorkomen van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater. Kiwa-rapport KWR 04.099.
- Van den Berg, G.A., R. van der Plaat, B. Putters, A. Bannink en L. Puijker (2005), MTBE in oppervlaktewater problematisch voor de drinkwatervoorziening? *H<sub>2</sub>O* 38(12), 32-34.
- Bi, E., S.B. Haderlein en T.C. Schmidt (2005), Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins, *Water Research*, in press.
- Burbano, A.A., D.D. Dionysiou, M.T. Suidan en T.L. Richardson (2005), Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Research* 39, 107-118.
- Cazau, T. (2004), Bench scale nanofiltration experiments, Rejection of (in)organic compounds as a function of molecular weight, molecular volume, pH and charge, Kiwa-rapport BTO 2004.059.
- Centi, G. en S. Perathoner (2003), Remediation of water contamination using catalytic technologies, *Applied Catalysis B, Environmental* 41, 15-29.
- Cooper, W.J., M.G. Nickelsen, S.P. Mezyk, G. Leslie, P.M. Tornatore, W. Hardison en P.A. Hajali (2002), MTBE and priority contamination treatment with high energy electron beam injection, *Radiation Physics and Chemistry* 65, 451-460.
- Damm, J.H., C. Hardacre, R.M. Kalin en K.P. Walsh (2002), Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate, *Water Research* 36, 3638-3646.
- Deeb, R.A., K.H. Chu, T. Shih, S. Linder, I. Suffet, M.C. Kavanaugh en L. Alvarez-Cohen (2003), MTBE and other oxygenates: environmental sources, analysis, occurrence, and treatment, *Environmental Engineering Science* 20, 433-447.
- ECB (2002), European Union Risk Assessment Report t-butyl(methyl)ether. European Chemicals Bureau, 3<sup>rd</sup> Priority list, volume 19; Office for Official Publications of the EC, Luxembourg.
- EFOA (2002), The MTBE resource guide, [www.foia.org](http://www.foia.org).
- Fayolle, F., A. François, L. Garnier, D. Godefroy, H. Mathis, P. Piveteau en F. Monot (2003) Limitations in MTBE biodegradation. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 58, 497-504.

- Fayolle, F., J.P. Vandecasteele en F. Monot (2001), Microbial degradation and fate in the environment of methyl tert-butyl ether and related fuel oxygenates, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 339-349.
- Fiorenza, S. en H.S. Rifai (2003), Review of MTBE biodegradation and bioremediation, *Bioremediation Journal* 7, 1-35.
- Graham, J.L., R. Striebich, C.L. Patterson, E. Radha Krishnan en R.C. Haught (2004), MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation, *Chemosphere* 54, 1011-1016.
- Hardison, D.R., W.J. Cooper, S.P. Mezyk en D.M. Bartels (2002), The free radical chemistry of tert-butyl formate: rate constants for hydroxyl radical, hydrated electron and hydrogen atom reaction in aqueous solution, *Radiation Physics and Chemistry* 65 (2002) 309-315.
- Harmsen, L., H. Bruning, W.H. Rulkens, G.J.W. Euverink en S.J. Metz (2005), Local treatment of groundwater polluted with MTBE by combined adsorption and advanced oxidation. <http://www.wetsus.nl/eng/Themes2a.htm>
- Hofman, J.A.M.H., A.J. Gijsbertsen en E.C. Cornelissen (2005), NF retention models for organic contaminants, to be published by Awwa Research Foundation.
- Ijpelaar, G.F., R.T. Meijers, J.C. Kruithof (1997), Alternatieve oxidatieprocessen voor omzetting van organische microverontreinigingen – een literatuurstudie, Kiwa-rapport SWI 97.156, 9 – 13.
- Juhler, R.K. en G. Felding (2003) Monitoring methyl tertiary butyl ether (MTBE) and other organic micropollutents from the Danish national monitoring programme. *Water Air Soil Poll.* 149, 145-161.
- Liang, S., R.S. Yates, D.V. Davis, S.J. Pastor, L.S. Palencia en J.M. Bruno (2001), Treatability of MTBE-contaminated groundwater by ozone and peroxone, *Journal Awwa* 93, 110-120.
- Meijer, D. Th., general manager MPP systemen, Akzo Nobel MPP Systems BV, Velperweg 76, Postbus 9300, 6800 SB ARNHEM, persoonlijke communicatie, 2005.
- Melin, G., (ed.) (2000), Executive summary Treatment technologies for removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water behorend bij NWRI-99-08.
- de Moel, P.J., J.Q.J.C. Verberk en J.C. van Dijk (2004), *Drinkwater – principes en praktijk*, Sdu Uitgevers, Den Haag.
- Morgenstern, P.P., G.A.L. de Korte, E.A. Hogendoorn en J.F.M. Versteegh (2002), De aanwezigheid van methyl tert-butyl-ether (MTBE) in drinkwater en drinkwaterbronnen. RIVM rapport 703719001.
- O'Shea, K.E., D.K. Kim, T. Wu, W.J. Cooper en S.P. Mezyk (2002), The degradation of MTBE-BTEX mixtures by gamma radiolysis. A kinetic modeling study, *Radiation Physics and Chemistry* 65, 343-347.
- Sahle-Demessie, E., T. Richardson, C.B. Almquist en U.R. Pillai (2002), Comparison of liquid and gas-phase photooxidation of MTBE: synthetic and field samples, *Journal of Environmental Engineering*, 782-790.
- Shih, T., M. Wangpaichitr en M. Suffet (2005), Performance and cost evaluations of synthetic resin technology for the removal of methyl tert-butyl ether from drinking water, *Journal of Environmental Engineering*, 450-460.
- Shih, T.C., M. Wangpaichitr en M. Suffet (2003), Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water, *Water Research* 37, 375-385.
- Stuyfzand, P.J. en F. Lüers (1996), Gedrag van milieugevaarlijke stoffen bij oeverfiltratie en kunstmatige infiltratie. Kiwa mededeling nr. 125.

- Sutherland, J., C. Adams en J. Kekobad (2004), Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters, *Water Research* 38, 193-205.
- Swartjes, F.A., A.J. Baars, R.H.L.J. Fleuren en P.F. Otte (2004), Risicogrenzen voor MTBE in bodem, sediment, grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en voor drinkwaterbereiding. RIVM-rapport nr. 711701039/2004.
- USEPA (2003), Underground storage tank fact sheet, Analytical methodologies for fuel oxygenates, EPA 510-F-03-001. [www.epa.gov/oust/mtbe/omethods.pdf](http://www.epa.gov/oust/mtbe/omethods.pdf).
- USEPA (2004), Technologies for treating MtBE and other fuel oxygenates. <http://clu.in.org/download/remed/542r04009/542r04009.pdf>
- Yoshida, W. en Y. Cohen (2004), Removal of methyl tert-butyl ether from water by pervaporation using ceramic-supported polymer membranes, *Journal of Membrane Science* 229, 27-32.
- Zang, Y. en R. Farnood (2005), Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 57, 275-282.
- Jaarrapport 2003 De Rijn, RIWA
- "Use of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) As a Gasoline Additive", State of Connecticut Department of Environmental Protection, februari 2000.



# I Vitens - Zutphen

## Vitens pakt MTBE-probleem aan bij Productiebedrijf Zutphen

Carli Aulich, Frank Schoonenberg Kegel, Ton Ebbing (Vitens). H<sub>2</sub>O 24, 9 december 2005, p. 33 - 36.

Vitens heeft op Pb Zutphen een interceptieput gerealiseerd om verdere verontreiniging van de winputten met MTBE tegen te gaan. Het water wordt gezuiverd met een striptoren en vervolgens geloosd op de Vierakkerse Laak. Pb Zutphen bevindt zich in de nabijheid van een reeds gesaneerd benzinestation, waarbij geen maatregelen genomen zijn om vervuiling van het grondwater met MTBE tegen te gaan. Ondanks het feit dat de vervuiler aansprakelijk wordt gesteld voor deze vervuiling heeft Vitens, in overleg met de Inspectie Volksgezondheid, op korte termijn actie moeten ondernemen. Dit om te voorkomen dat MTBE verwijderd moet worden uit het ruwe water van het Pb Zutphen; dit zou aanzienlijke kosten met zich meebrengen. Terwijl de interceptieput met bijbehorende zuivering naar behoren functioneert, wordt intussen het juridisch traject voortgezet.

### Het probleem op tafel

Eind tachtiger jaren van de vorige eeuw is de stof MTBE (methyl tertiair butyl ether) aan benzine toegevoegd als vervanger van lood met als doel een effectievere verbranding en verminderde emissies naar de lucht. Echter, door lekkage is MTBE ook in het milieu terecht gekomen, hetgeen door de goede oplosbaarheid in water en de slechte afbreekbaarheid problemen oplevert voor de drinkwatervoorziening. Door het RIVM is in 2001 een inventarisatie uitgevoerd naar het voorkomen van MTBE in grondwater en oppervlaktewater ten behoeve van de drinkwaterproductie (Morgenstern, e.a., 2002).

Bij de eerste meetronde (juni/juli 2001) kwam naar voren, dat in het gezamenlijk ruw water van productiebedrijf Zutphen een licht verhoogde concentratie MTBE aanwezig was.

Tijdens een tweede meetronde (september/oktober 2001) zijn op verzoek van toenmalig Waterbedrijf Gelderland bij Pb Zutphen monsters van een aantal individuele winputten genomen. Het gehalte MTBE in één van de winputten was 11,9 µg/l en het gehalte in het reine water bedroeg 2,9 µg/l.

### Zoektocht naar de herkomst

Om de veroorzaker te achterhalen, werd er besloten om met een bestaand grondwatermodel een 15 jaars zone te bepalen. In samenwerking met provincie Gelderland en de gemeente Zutphen werden alle bekende bodemverontreinigingen binnen deze zone geïnventariseerd. Vier verontreinigingen hadden betrekking op vluchtige aromatische koolwaterstoffen en dus op een mogelijke benzine verontreiniging. Vanuit al deze verontreinigingen werd met behulp van het model bepaald of en zo ja in welke winput de MTBE verontreiniging aangetroffen zou kunnen worden. Vanaf één tankstation kon de verontreiniging de betreffende put hebben bereikt. Bij dit tankstation was destijds reeds sprake van een bodemsanering, die plaats vond op basis van gehalten minerale olie en BTEX in de bodem en het grondwater.

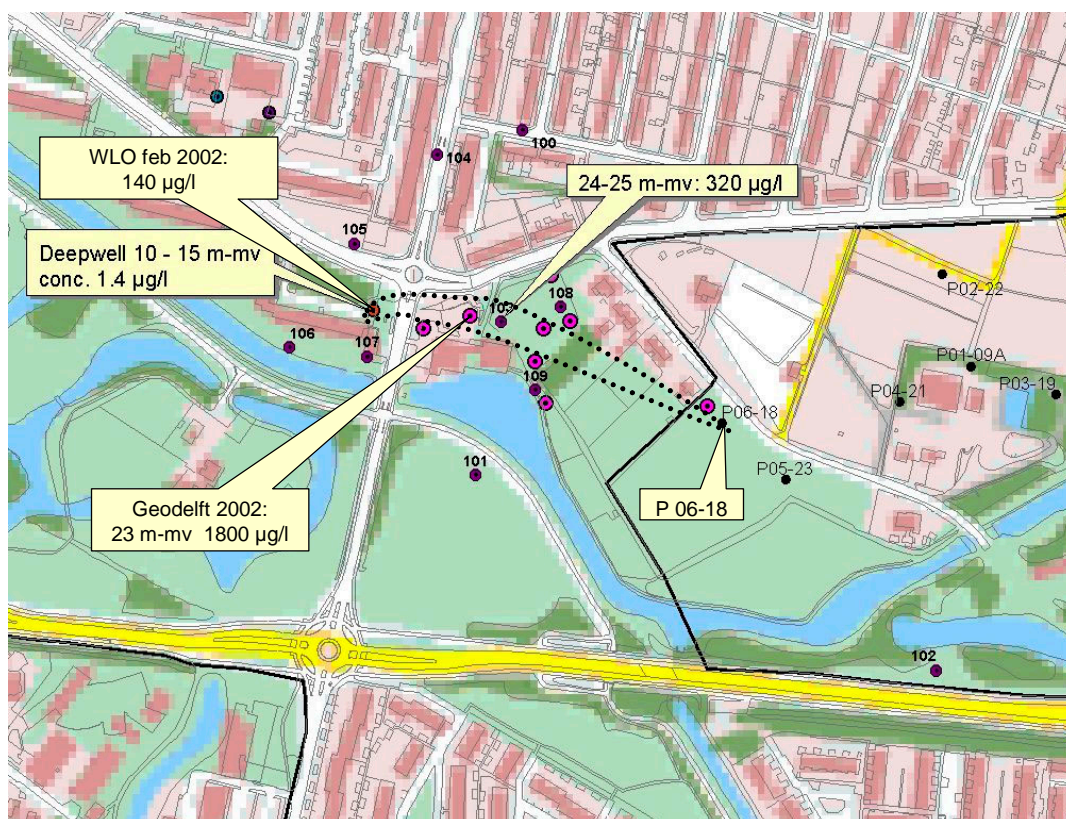
Vitens heeft toestemming verkregen om een monster te nemen in een diepwell put, die onderdeel uitmaakte van de sanering. Hierin werd bij een eerste bemonstering 39 µg/l en bij een tweede bemonstering 140 µg/l MTBE aangetroffen.

In het gebied tussen het betreffende tankstation en de verontreinigde winput van Vitens is onderzocht of er sprake was van een verspreidingspluim tussen het tankstation en de winput. Door Geodelft (Harkes e.a., 2002) werd met behulp van multigrondwatermonstersonderingen op 8 locaties op een 3-6 tal dieptes een monster van het grondwater genomen en deze zijn bij Waterlaboratorium Oost onderzocht op MTBE. In één van de monsters werd een gehalte aangetroffen van 1800 µg/l MTBE op ca. 150 m van de winput (diepte 23 m-mv).

De eigenaar en exploitant van het pompstation is diverse malen benaderd, doch wees aansprakelijkheid voor een MTBE verontreiniging van de hand. De provincie Gelderland heeft in 2004 het evaluatierapport van de uitgevoerde sanering conform het saneringsplan (dus zonder MTBE) op juridische gronden goedgekeurd.

Gemeente Zutphen, Vitens en Provincie Gelderland hebben na afwijzing van de aansprakelijkheid besloten gezamenlijk een onderzoek te laten doen naar een causaal verband tussen verontreiniging in de winput en de vermoedelijke veroorzaker. Er is opdracht gegeven nader onderzoek uit te voeren om uitsluitsel geven of er geen andere bronnen zijn dan de vermoedelijke veroorzaker, die de MTBE-verontreiniging veroorzaakt zouden kunnen hebben. Met dit onderzoek werden de in eerder onderzoek getrokken conclusies omtrent de herkomst en omvang bevestigd (Oranjewoud, 2004).

In onderstaande figuur 1 zijn diverse onderzoeksresultaten weergegeven. De afstand tussen het tankstation en de winput P06-18 bedraagt circa 250 meter.



figuur 1: de MTBE verontreiniging in kaart aan de hand van de diverse onderzoeken.

## Normstelling MTBE in water

Eén van de problemen bij verdere planvorming was het ontbreken van een norm voor MTBE zowel in het toetsingskader sanering bodemverontreinigingen Wet Bodembescherming als in het Waterleidingbesluit.

Er blijkt een groot verschil te bestaan tussen een toxicologisch bepaalde norm en een acceptabele kwaliteit drinkwater.

De geur- en smaakgrens van MTBE in drinkwater bevindt zich op respectievelijk 15 en 40 µg/l. Volgens het Waterleidingbesluit moet de geur en smaak van het drinkwater aanvaardbaar zijn voor de gebruikers en mag er geen abnormale verandering optreden.

In de circulaire streef- en interventiewaarden bodemsanering is het indicatieve niveau voor ernstige bodemverontreiniging 9200 µg/l. Deze waarde biedt dus geen enkele garantie voor een goede kwaliteit van een drinkwaterbron.

Op basis van een literatuurinventarisatie heeft Vitens in 2003 aan de VROM Inspectie voorgesteld welke signaal- en alarmgrenswaarden voor grondwater, gezamenlijk ruw water en rein water gehanteerd moesten worden. In onderstaande tabel zijn deze waarden opgenomen.

Tabel 1: signaal- en alarmwaarden voor grondwater en drinkwater

signaal-/grenswaarden	maximum waarde	(literatuur)bron(nen)	Actie(s) na overschrijding maximumwaarde
Indicatoren - Signaleringsparameters (overeenkomstig WLB 2001, tabel IIIc)	1 µg/l		gebruiken als tracer voor BTEX traceren verontreinigde drinkwaterbron monitoring verontreinigde drinkwaterbron opsporen verontreinigingsbron en herkomst
Norm voor grondwater	13 µg/l	PMCL (Primary max contaminant level, gebaseerd op gezondheidseffecten) US-EPA en California- DHS (mrt 2000)	(installeren en) monitoren waarnemingsputten schermputten
Norm voor drinkwater (rein)	5 µg/l	SMCL (Secondary MCL, gebaseerd op geur- en smaakeffecten, acceptatie voor de consument; jan 1999) PIDPA Danish EPA	inspanningen verrichten v.w.b. grondwaterzuivering/- behandeling

Dit voorstel is overgenomen door de VROM Inspectie, specifiek voor de Zutphense situatie. Daarbij is door VROM Inspectie aangegeven, dat MTBE niet in het grond- en drinkwater thuis hoort. Om deze reden moet de totale afwezigheid van MTBE in leidingwater als streefwaarde worden aangehouden.

## Uitwerking beschermingsmaatregel

Het zag ernaar uit dat het traject, wat betreft handhaving en/of juridische stappen, een ingewikkelde en langdurige zaak zou worden. Ondertussen bleven de concentraties in de winput stijgen. Vitens heeft daarom besloten tot het zelf veiligstellen van de drinkwatervoorziening van Productiebedrijf Zutphen.

Er is gekeken naar verschillende opties:



- zuiveren van het opgepompte water in de betreffende winput
- installeren van een tijdelijke beschermingsmaatregel in de vorm van een interceptieput.

Berekeningen wezen uit, dat er voor een interceptieput slechts een debiet van 12 m<sup>3</sup>/h nodig was om de pluim af te vangen (Verhagen, april 2003). Het water moet gezuiverd worden om het te kunnen lozen op nabij gelegen oppervlaktewater. In het geval van strippen als zuiveringstechniek (zie kader voor afwegingen) is het verwachte verwijderingsrendement van 80% voldoende om de concentratie te verlagen tot beneden de lozingseis van 340 µg/l. Zelfs bij de hoogste MTBE concentratie, die is aangetroffen (1800 µg/l), zou het rendement bijna voldoende zijn. Uiteindelijk is dus gekozen voor het strippen van het grondwater waarbij gebruik gemaakt wordt van een kleine interceptieput. Dit concept wordt succesvol toegepast door het Belgische drinkwaterbedrijf PIDPA (PIDPA, 2001) en kan dus gezien worden als een bewezen techniek.

#### **Opties om MTBE uit grondwater te verwijderen**

Uit een eerste inventarisatie bleek dat het verwijderen van MTBE niet eenvoudig is (Kruithof, 2001). In principe zijn de volgende opties beschikbaar:

strippen

actieve koolfiltratie

membraanfiltratie (nanofiltratie, omgekeerde osmose)

geavanceerde oxidatie (bijvoorbeeld UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Strippen van grondwater wordt onder andere toegepast bij de PIDPA in een soortgelijke situatie. Het probleem is de lage Henry constante van 16 atm/mol fractie. Zelfs bij een hoge lucht/water-verhouding (100) werd bij het proefinstallatie-onderzoek -uitgevoerd bij PIDPA- slechts een verwijderingsrendement van 80% gerealiseerd. Dit rendement is onvoldoende om het water van sterk verontreinigde winputten te zuiveren tot beneden de norm. De lage kosten zijn een voordeel van de techniek.

Filtratie over actieve kool is economisch onhaalbaar, gezien de K-waarde van 4,3 mg/g kool; dit leidt tot korte looptijden. Bovendien kan gemakkelijk verdringing optreden door andere organische componenten, waardoor concentraties in het filtraat zelfs toe kunnen nemen.

Gezien het feit, dat MTBE een ongeladen stof is met een laag molecuulgewicht van 88 Dalton, was het de verwachting dat membraanfiltratie (nanofiltratie, omgekeerde osmose) onvoldoende verwijderingsrendement voor MTBE zou hebben. Recente resultaten van Oasen laten echter zien, dat omgekeerde osmose wel degelijk een zeer hoge retentie voor MTBE heeft (Burger, e.a., 2005). Nadeel van omgekeerde osmose is, dat er een concentraatstroom overblijft, waarvoor een vergunning nodig is om die te mogen lozen op het oppervlaktewater. Het verkrijgen van deze vergunning kan conflicteren met een snelle inzetbaarheid. Bovendien is het geen specifieke verwijdering; ook andere componenten, die er niet uit hoeven, worden verwijderd. Membraanfiltratie wordt aantrekkelijk, wanneer meerdere componenten gelijktijdig verwijderd moeten worden.

Geavanceerde oxidatie middels UV/waterstofperoxide gevolgd door actieve koolfiltratie biedt wat betreft zuiveringsrendement zeker perspectieven. De methode wordt toegepast bij de zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater, omdat een groot scala van stoffen wordt aangepakt. Helaas wordt verwacht dat door de geringe omvang van de te behandelen waterstroom de kosten erg hoog zullen uitvallen. Bovendien geeft Vitens de voorkeur aan het fysisch verwijderen van organische micro verontreinigingen.

### Realisatie MTBE verwijdering

Er zijn in de loop van 2003 een interceptieput en twee waarnemingsputten aangebracht. Vervolgens werd in november 2003 de zuiveringsinstallatie in gebruik genomen. De interceptieput heeft een capaciteit van max. 12 m<sup>3</sup>/h. Elke put is voorzien van 3 filters. De filters snijden het grofste deel van de aanwezige watervoerende pakketten aan. Via een vacuüm pomp wordt water aan de filters onttrokken; selectief kan 1 of meer van deze filters af worden geknepen of gesloten, waardoor het mogelijk is grondwater met de hoogst mogelijk MTBE concentratie te onttrekken.

Het te behandelen water wordt eerst ontijzerd met een automatisch gespoeld zandfilter. Vervolgens wordt het MTBE verwijderd met de stripper. In de stripper wordt het water in tegenstroom intensief belucht. De hierbij uitgeblazen lucht wordt behandeld met een actief koolfilter om te voorkomen dat MTBE in de atmosfeer terecht komt (zie foto 1). Enkele ontwerpgegevens van de stripper zijn gegeven in Tabel 2.

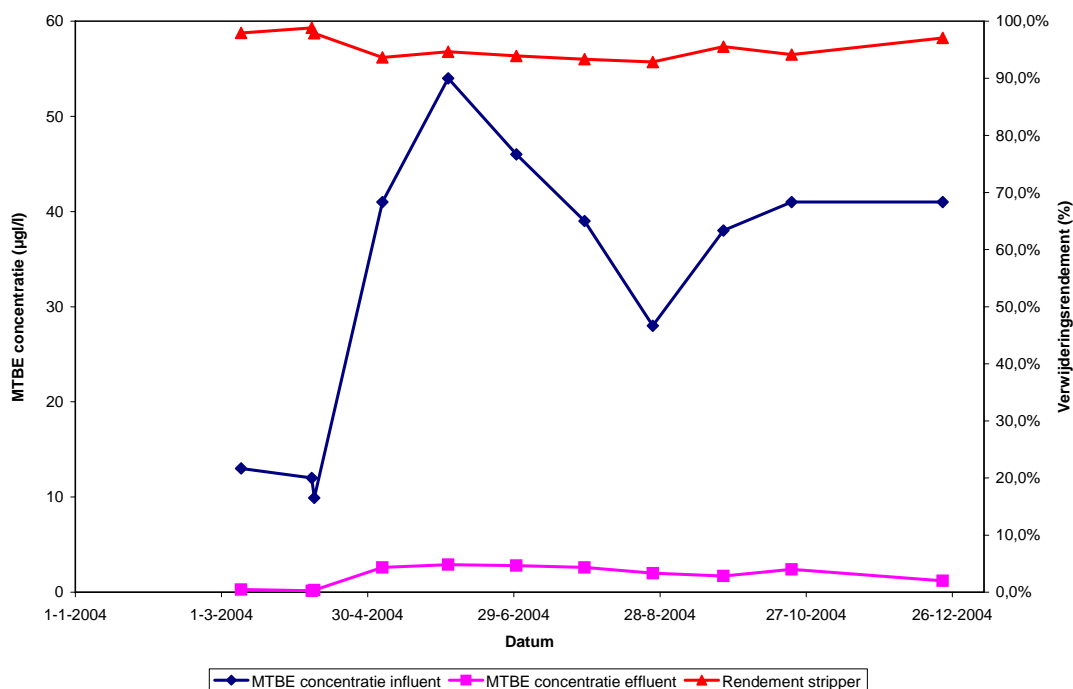


*foto 1: De stripper is met het ontijzeringsfilter in een container geplaatst*

Met de stripper wordt een hoger verwijderingsrendement behaald dan verwacht, namelijk ruim 90%. (zie figuur 2). Het is niet duidelijk, waardoor het rendement hoger is dan de proeven bij de PIDPA.

tabel 2: ontwerpgegevens zuiveringsinstallatie

<b>Interceptieput</b>	
diameter	60 mm
plaatsing filters t.o.v. maaiveld	6 -10, 14-20 en 30-37 m
<b>Zandfilter</b>	
diameter	1,2 m
bedhoogte	2,2 m
<b>Stripper</b>	
	12 m <sup>3</sup> /h
Capaciteit lucht	1500 m <sup>3</sup> /h
Diameter striptoren	0,8 m
Hoogte pakking	5,5 m
Pakking	2" pall ringen
<b>Behandeling uitgeblazen lucht</b>	
volume actieve kool	3,1 m <sup>3</sup>

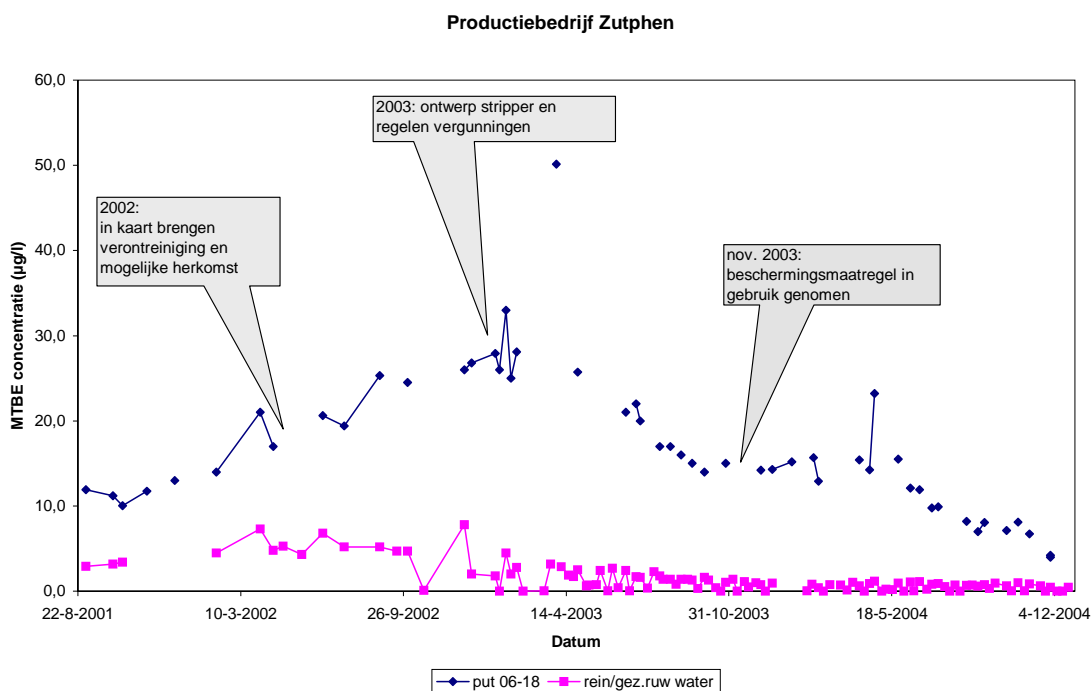


figuur 2: concentratie MTBE in het influent en effluent van de stripper en verwijderingsrendement van de stripper.

Voorlopig blijft Vitens de filters van de waarnemingsputten, de interceptieput en de afzonderlijke winputten van Productiebedrijf Zutphen regelmatig bemonsteren en analyseren op MTBE en vluchtige aromatische koolwaterstoffen.

In figuur 3 is het concentratieverloop van MTBE in de afgelopen 4 jaar weergegeven. Hieruit kan geconcludeerd worden, dat de reinwaterkwaliteit vanaf 2003 beneden de specifieke VROM Inspectie norm van 5 µg/l blijft. Ook de concentraties in het onttrokken grondwater van pompput 06-18 nemen gestaag af. Door de realisatie van de interceptiemaatregel is de drinkwaterwinning voorlopig veiliggesteld.

Voor de lange termijn is Vitens geïnteresseerd in alternatieve MTBE verwijderingstechnieken. Er wordt op initiatief van Vitens onderzoek gedaan bij Wetsus naar het verwijderen van MTBE met behulp van zeolieten.



figuur 3: verloop MTBE concentratie in winput en het reine water en genomen acties

Wetsus is een onderzoeksinstituut gericht op duurzame watertechnologie, waarin universiteiten en bedrijfsleven samenwerken om technologische oplossingen te ontwikkelen voor de watervraagstukken van de toekomst.

### Juridisch traject

De minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer heeft in 2001 in een brief een verzoek gedaan aan de bevoegde gezagen om bij te dragen aan een onderzoek naar het voorkomen van MTBE door het uitvoeren van een Bijzonder Inventariserend Onderzoek en het uitbreiden van het analysepakket met MTBE bij grondwateronderzoek bij benzinestations (Wbb), dan wel in het kader van monitorings- en handhavingsactiviteiten (Wm). Tevens werd hierin aangegeven, dat indien een bodemverontreiniging met MTBE wordt aangetroffen, hierop -op grond van de Wbb- de wettelijke zorgplicht van toepassing is, ongeacht ernst of urgentie. Echter, in de praktijk blijken de bevoegde gezagen geen mogelijkheid te hebben om bij Verkennend-, Nader- en/of SaneringsOnderzoek de analyse van MTBE te eisen.

Het ontbreken van een wettelijk kader zorgde ervoor, dat de veroorzaker niet in is gegaan op verzoeken van Vitens om MTBE mee te nemen bij de grondwatersanering. Het saneringsplan was reeds goedgekeurd en ook in het AMvB Tankstations is niets opgenomen over MTBE.

Naast de uitwerking en de realisatie van de beschermingsmaatregel is het juridische traject tegelijkertijd ook voortgezet voor de situatie in Zutphen. Zowel Vitens als de gemeente Zutphen hebben juristen laten bekijken wat de haalbaarheid is van een saneringsbevel aan de vervuiler. De gemeente Zutphen zal handhavend gaan optreden naar de veroorzaker van de verontreiniging, gebruik makend van de artikelen 13 en 95 Wet Bodembescherming en artikel 18.2 Wet Milieubeheer.

De door VROM Inspectie gestelde normering is voor Vitens nadere onderbouwing van het feit, dat schade wordt geleden door het in de bodem brengen van MTBE. De Vitens keuze voor een tijdelijke beschermingsmaatregel in plaats van zuiveren van het opgepompte water in de winput heeft als bijkomend voordeel, dat er nu sprake is van helder afgebakende kosten voor het verwijderen van de grondwaterverontreiniging. Dit schept duidelijkheid bij het mogelijk verhalen van de kosten bij de veroorzaker van de verontreiniging.

### **Literatuur**

- Burger, W., Schaijk, C. van, (2005), "Omgekeerde Osmose geschikt als zuiveringstechniek voor verwijdering van MTBE", H<sub>2</sub>O.
- Harkes, M.P., Tiggelman, L. (oktober 2002), "Grondwateronderzoek Pompstation te Zutphen", Geodelft rapport CO-406000.
- Kruihof, (2001), "Verwijdering van laagmoleculaire, polaire stoffen uit grondwater".
- Morgenstern P.P., Korte G.A.L. de, Hogendoorn E.A., Versteegh J.F.M., (2002) "De aanwezigheid van MTBE in drinkwater en drinkwaterbronnen", RIVM rapport 703719001 .
- Oranjewoud (mei 2004) "Nader onderzoek MTBE-verontreiniging Emmerikseweg 250 te Zutphen".
- PIDPA rapport (2001)
- Verhagen, F.Th. (februari 2003), Royal Haskoning, "Herkomst MTBE verontreiniging drinkwaterwinning Zutphen", Royal Haskoning.
- Verhagen. F. Th. (april 2003), "Vaststellen dimensies van interceptieput voor invangen MTBE verontreinigingspluim", Royal Haskoning.

## II Oasen – Kamerik

### Omgekeerde Osmose geschikt als zuiveringstechniek voor verwijdering van MTBE

Wilfred Burger, Christ van Schaijk (Oasen), H<sub>2</sub>O 24, 9 december 2005, p. 29 - 32.

Oasen<sup>1</sup> verzorgt als drinkwaterbedrijf de winning, zuivering en distributie van drinkwater voor haar klanten in het oosten van de provincie Zuid Holland. De grondstof voor het eindproduct is hoofdzakelijk oevergrondwater. Op tien zuiveringsstations wordt jaarlijks een hoeveelheid van om en nabij de 50 miljoen kubieke meter drinkwater geproduceerd.

In Kamerik staat zuiveringsstation “De Hooge Boom” waar jaarlijks circa drie miljoen kubieke meter water gezuiverd wordt. De zuiveringsmethode die op deze locatie wordt toegepast, bestaat uit conventionele technieken; beluchting, zandfiltratie, pelletontharding, carry-over filtratie en in deelstroom actief kool en UV desinfectie.

In 2003 werd tijdens een verkennende bemonsteringsronde MTBE aangetroffen in het reine water. Er was sprake van snel stijgende concentraties. Als gevolg hiervan is direct ingegrepen door middel van het afkoppelen van de pompput uit het productieproces en is nader onderzoek uitgevoerd naar de bron van deze verontreiniging.

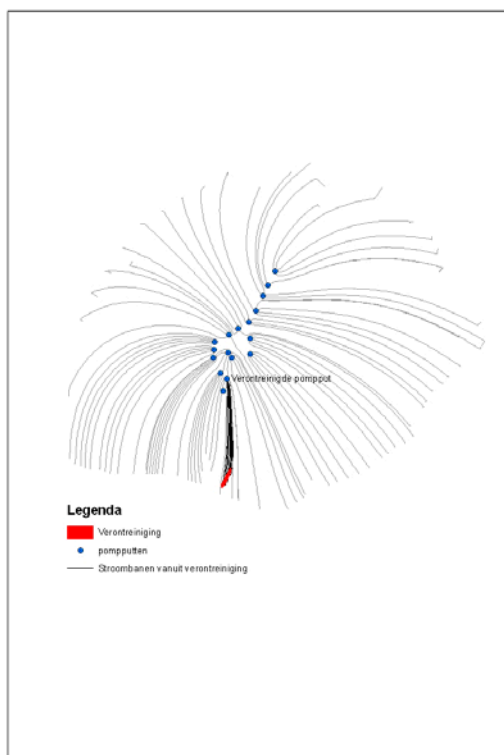
Vanuit de praktijk is nog weinig ervaring met de verwijdering van MTBE in de drinkwaterproductie. In een literatuurstudie is gezocht naar een geschikte techniek die toepasbaar is in de specifieke situatie van zuiveringsstation De Hooge Boom. Na het uitvoeren van praktijkonderzoek blijkt omgekeerde osmose een geschikte techniek te zijn voor de verwijdering van MTBE.

#### Verontreinigingssituatie

MTBE is een stof die de laatste jaren groeiende aandacht krijgt als bedreiging voor de drinkwaterproductie. Reden voor deze recent groeiende aandacht is dat de stof pas sinds eind jaren tachtig als loodvervanger in benzine wordt gebruikt, en daardoor pas relatief kort geleden in het milieu terecht gekomen is. Omdat de stof nauwelijks in de ondergrond vertraagt of afbreekt, bereiken op dit moment de eerste verontreinigingen de drinkwaterwinningen.

Uit recent onderzoek is gebleken dat de concentraties van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater stijgend zijn [1]. De concentratie van het aangetroffen MTBE in onze pompput was echter dusdanig hoog dat de bron van de verontreiniging gevormd moest worden door een puntverontreiniging. Zie figuur 1 voor een overzicht van de ligging van het winveld en de verontreinigingsbron.

Op zuiveringsstation De Hooge Boom is door specifieke bemonstering en hydrologische berekeningen de locatie opgespoord die de bron van de verontreiniging vormt. Dit bleek een gedeeltelijk gesaneerd benzinestation te zijn, waarbij ten tijde van de sanering die gestart was in 1996, geen aandacht aan MTBE besteed was.



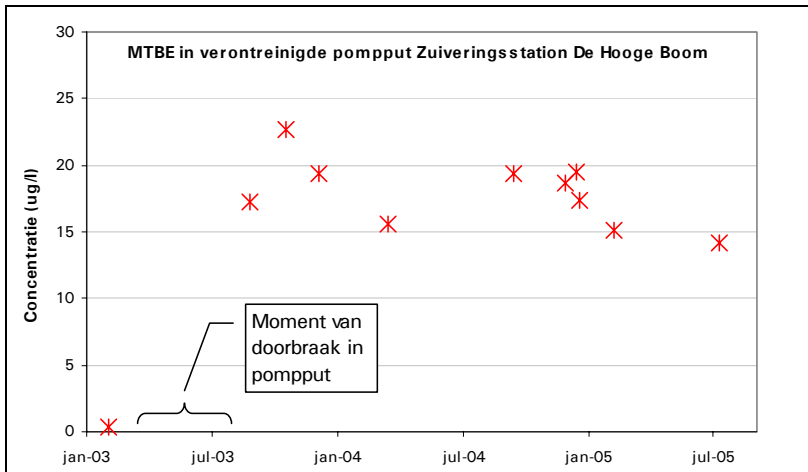
*Figuur 1 Stroombanenpatroon van de winning te Kamerik, met in rood de verontreiniging geschematiseerd. De winput ten zuiden van de verontreinigde pompput zit in een dieper pakket.*

Na het ontdekken van de verontreiniging stegen de concentraties in eerste instantie snel. De pompput die water aantrok vanuit het intrekgebied waar deze verontreiniging in gelegen was, vertoonde binnen circa een half jaar een concentratie van 15 à 20 µg/l MTBE, zie figuur 2. Het gehalte in verzameld reinwater steeg snel boven de 1,0 µg/l.

Omdat er geen wettelijke norm voor MTBE in drinkwater bestaat, is besloten om de pompput waar de verontreiniging in werd aangetroffen, los te koppelen van het productieproces. Om te voorkomen dat de verontreiniging doortrok naar verder gelegen pompputten, is de verontreinigde pompput als schermput ingezet.

Vervolgens is overleg gevoerd met de Inspectie VROM over de te hanteren normen voor MTBE. Hierbij is gebruik gemaakt van de uitkomsten van een RIVM-studie naar risicogrenzen voor MTBE [3]. Met de Inspectie is afgesproken om een gehalte van 1 µg/l als signaleringswaarde te hanteren. Bij overschrijding van deze waarde moet nader onderzoek worden gedaan naar de herkomst en ontwikkeling van de verontreiniging.

Gezien de complexe samenhang van saneringshistorie en hydrologische situatie is het maken van een gedegen voorspelling van de MTBE concentraties in de toekomst een lastige opgave. Gericht in-situ grondwaterbemonstering met behulp van een Multi-GrondwaterMonsterSonde heeft mogelijk gemaakt dat het stromingspatroon van de MTBE verontreiniging redelijk gedetailleerd gekarteerd kon worden. Vervolgens zijn er twee vaste waarnemingsputten geplaatst om de ontwikkeling van de verontreiniging in de toekomst te kunnen monitoren.



Figuur 2 Concentratie MTBE in verontreinigde pompput sinds moment van doorbraak

### Keuze zuiveringstechniek

MTBE is een hydrofiele stof, heeft een hoge oplosbaarheid in water en een lage Henry-constante. Een gevolg van deze stofeigenschap is dat MTBE zich slecht met beluchting uit water laat verwijderen. De stof hecht nauwelijks aan grond, actief kool of andere bekende filtermaterialen. Deze fysische en chemische eigenschappen maken het niet eenvoudig MTBE te verwijderen in een traditionele zuivering.

Een uit de literatuur succesvol gebleken bovengrondse techniek om MTBE te verwijderen is intensieve beluchting [2]. Beluchting kan door middel van een beluchtingstoren of plaatbeluchter toegepast worden, waarbij MTBE in de gasfase via een actief koolfilter naar de buitenlucht wordt afgevoerd. De toepassing van overige technieken als biologische zandfilters, waarbij een biocultuur aan een poreus medium wordt toegevoegd, specifieke soorten actief kool, geavanceerde oxidatie en membraanfiltratie zijn ook vanuit de literatuur bekend. Een aantal van deze technieken is effectief voor de verwijdering van MTBE, echter de toepassing bij Oasen ligt om verschillende redenen niet altijd voor de hand.

Oasen zocht voor de verwijdering van MTBE een techniek die op relatief eenvoudige manier is in te passen in het bestaande zuiveringsconcept, waarbij als uitgangspunt geldt dat alleen de deelstroom van de betreffende winput behandeld wordt. De winput behoudt zodoende zijn functie als schermput. Daarnaast wilde Oasen geen langdurig proeftraject omdat zij het MTBE houdend water zo spoedig mogelijk terug gevoerd wilde hebben naar het zuiveringsproces. Winnen en lozen kost immers geld en beperkt de capaciteit van de productielocatie.

Uitgaande van deze randvoorwaarden zijn door Oasen intensieve beluchting en omgekeerde osmose geselecteerd als te beproeven technieken voor verwijdering van MTBE. Vanwege de beschikbaarheid van een mobiele plaatbeluchter is eerst een proef met intensieve beluchting uitgevoerd. Hierna is de zuiveringstechniek van omgekeerde osmose toegepast op het met MTBE verontreinigde water.

### Intensieve beluchting

Voor het testen van het verwijderingsrendement van intensieve beluchting voor MTBE is gebruik gemaakt van een mobiele plaatbeluchter. Dit apparaat wordt normaliter gebruikt voor het verwijderen van trihalomethanen uit regeneratiewater van winputten. De proef is in een dagdeel uitgevoerd omdat een langdurige proef de



plaatbeluchter zal vervuilen met ijzer, waardoor het verwijderingsrendement voor MTBE zal afnemen.

De proefopstelling is direct gevoed met anaëroob water afkomstig uit de MTBE houdende winput. Gedurende de proef is het waterdebiet van de plaatbeluchter constant gehouden en de luchthoeveelheid stapsgewijs opgevoerd. Het maximaal behaalde verwijderingsrendement van MTBE betrof 71% bij een lucht-water verhouding van 400 en een plaatbelasting van  $2,1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . Door het relatief lage rendement bij de zeer hoge lucht-water verhouding én uitgaande van een mogelijk stijgende MTBE concentratie in de toekomst, beschouwde Oasen de techniek intensieve beluchting in deze specifieke omstandigheden als ontoereikend.

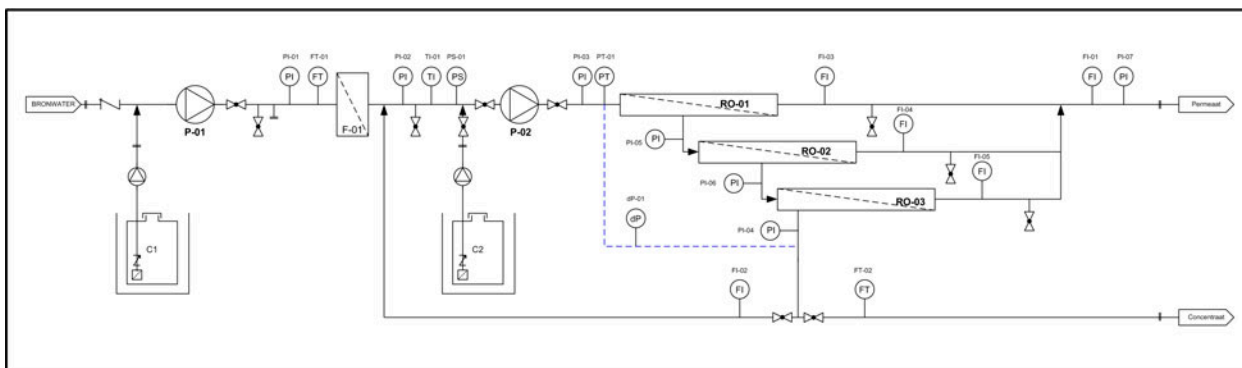
### Omgekeerde Osmose

De effectiviteit voor verwijdering van MTBE door omgekeerde Osmose was nog niet onomstreden aangetoond. Een membraanleverancier verwachtte wel dat MTBE door de membranen tegengehouden zou worden, maar vanwege de specifieke stofeigenschappen wisten zij niet in welke mate.

De effectiviteit van het omgekeerde Osmose proces voor de verwijdering van MTBE is met een proefopstelling onderzocht. De primaire doelstelling van de proef was het verkrijgen van inzicht in welke mate MTBE wordt verwijderd, aspecten met betrekking tot bedrijfsvoering zoals o.a. flux, recovery en configuratie waren geen primaire onderzoeksdoelen. Dergelijke onderzoeksdoelen zouden een lange(re) onderzoeksperiode tot gevolg hebben.

### Beschrijving installatie

Voor het onderzoek is gebruikt gemaakt van een proefinstallatie waarin maximaal drie membraanelementen geplaatst kunnen worden, zie figuur 3.



Figuur 3 flowschema proefinstallatie

De proefinstallatie stond in een container en was opgesteld in de nabijheid van de verontreinigde winput. In de proefinstallatie waren membranen geplaatst van drie verschillende membraanleveranciers. De typen membranen zijn geselecteerd op hun hoge zoutretentie, wat de kans op verwijdering van MTBE vergroot. Naast het bepalen van het verwijderingsrendement van MTBE kunnen op deze manier ook de prestaties van verschillende membranen onderling worden vergeleken.

De voeding van de installatie is direct voorzien door de MTBE houdende winput. Aan het voedingswater is anti-scalant gedoseerd ter voorkoming van het neerslaan van zouten. Daarnaast is tevens natriumbisulfit gedoseerd ter voorkoming van oxidatie van o.a. ijzer. Ondanks dat de winput anaëroob water produceert, is uit veiligheidsoverwegingen gekozen voor de dosering van natriumbisulfit.

De drie elementen zijn in serie geschakeld om een meertrapsinstallatie te simuleren. Verondersteld wordt dat de toenemende osmotische druk en lagere langsstroomsnelheid als gevolg van indikking bij voornamelijk het laatste membraan, niet tot noemenswaardige verschillen in opbrengst zal leiden. De inregeling met nieuwe membranen heeft plaatsgevonden op een recovery van circa 70% bij een voedingsdruk van 10,5 bar.

### Resultaten van het proefonderzoek

In de onderzoeksperiode worden drie perioden onderscheiden waarin dosering en merk anti-scalant gevarieerd zijn. In tabel 1 staan de meest relevante procesinstellingen vermeld.

Tabel 1 overzicht uitgevoerde perioden en instellingen

Periode	Tijdsduur periode	Voedingsdruk in bar oplopend van begin tot einde periode [bar]	Recovery [%]	Flux [l/m <sup>2</sup> /h]	Soort / gemiddeld verbruik antiscalant
1	17 dagen	10,5 – 12,0	72 -> 60	18 -> 9	4 Aqua OSM92 3,1 mg/l
2	13 dagen	10,5 – 12,8	73 -> 69	11 -> 9,6	Flocon 260 1,8 mg/l
3	15 dagen	11,0 – 11,5	69 -70	12	4 Aqua OSM92 5,2 mg/l

**Periode 1:** In deze periode zijn de membranen nieuw waardoor de flux relatief hoog begint bij een voedingsdruk van 10,5 bar. Door diverse externe omstandigheden (energie-uitval en later pomputval) neemt de flux af en is een chemische reiniging uitgevoerd.

**Periode 2:** In de tweede periode is de flux relatief laag en blijft dalen. De doseerpomp van de anti-scalant had een lagere opbrengst dan conform de instellingen werd verwacht. Hierdoor is te weinig anti-scalant gedoseerd en zijn de membranen vervuild geraakt. Aan het eind van de periode zijn de membranen chemisch gereinigd.

**Periode 3:** In deze periode zijn geen verstoringen opgetreden.

Gedurende de proefperiode van circa twee maanden is het influent en het permeaat van de drie membranen bemonsterd op MTBE. Ter controle op integriteit is eenmalig het influent en permeaat van een membraan bemonsterd op overige, voor hyperfiltratie relevante, stoffen. De resultaten zijn in tabel 2 vermeld. De analyses van MTBE zijn uitgevoerd met een rapportagegrens van 0,1 µg/l.

Tabel 2 overzicht analyseresultaten membraanproef

omschrijving	MTBE µg/l	Calcium mg/l Ca	Chloride mg/l Cl	EGV mS/m	IJzer µg/l Fe	Kleurintens. mg/l Pt	Magnesium mg/l Mg	Mangaan µg/l Mn	Natrium mg/l Na	Silicaat mg/l SiO <sub>2</sub>	Sulfaat mg/l SO <sub>4</sub>	TOC mg/l C	Totale hardheid mmol/l	Waterstofcarbonaat mg/l HCO <sub>3</sub>	Zuurgraad pH
influent	19,5														
	19,0														
	17,4	156	105	104	11740	14,3	20,7	1070	63,1	15,6	82,6	9,09	4,75	489	6,94
permeaat membraan 1	<0,1														
	<0,1		2,86	2,56					3,96						
permeaat membraan 2	<0,1														
	<0,1	0,36	3,88	2,93	22,6	1,42	0,045	2,10	4,45	0,19	2,16	0,075	0,011	11,3	5,44
permeaat membraan 3	<0,1														
	<0,1		4,96	3,22					5,01						
permeaat verzameld	<0,1														
concentraat verzameld	72,2		331	281					193						

Uit tabel 2 blijkt dat bij alle analyseresultaten van het permeaat de concentratie MTBE <0,1 µg/l is. De voeding varieerde van 17 tot 20 µg/l. Op basis van deze meetresultaten kan een verwijderingsrendement van 99,5% worden uitgerekend. Van

overige relevante stoffen worden eenwaardige zouten voor 92-97% verwijderd en tweewaardige zouten voor 99,8%.

Om de analyseresultaten voor het permeaat aan te scherpen is een analyse van het verzameld permeaat uitgevoerd bij een laboratorium dat een lagere rapportagegrens hanteert. De hier bepaalde permeaat concentratie is 0,04 µg/l MTBE. Hiermee kan het verwijderingsrendement tot 99,8% worden bijgesteld.

### **Conclusies**

Intensieve beluchting van onbehandeld grondwater van zuiveringstation De Hooge Boom door middel van plaatbeluchting heeft een verwijderingsrendement voor MTBE van 71% bij een lucht-water verhouding van 400. Op basis van dit resultaat en uitgaande van een mogelijk stijgende MTBE concentratie in de toekomst, beschouwd Oasen de techniek van intensieve beluchting in deze specifieke omstandigheden als ontoereikend.

De verwijdering van MTBE uit onbehandeld grondwater met omgekeerde osmose is minimaal 99,5%. Deze resultaten zijn behaald met drie verschillende typen membranen bij een recovery van circa 70% en een gemiddelde flux van 12 l/m<sup>2</sup>/h. Hiermee is omgekeerde osmose een geschikte techniek voor de verwijdering van MTBE uit het grondwater van zuiveringsstation De Hooge Boom.

### **Literatuur**

- [1] Berg, G.A. van den, Puijker, L.M.: Voorkomen van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater. VEWIN, Rijswijk, 2005
- [2] Sutherhand, J., Adams, C. and Kekobad, J. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. University of Missouri, Rolla, USA. Water research Vol. 38, 2004.
- [3] Swartjes, F.A., A.J. Baars, R.H.L.J. Fleuren & P.F. Otte: Risicogrenzen voor MTBE in bodem, sediment, grondwater, oppervlaktewater drinkwater en voor drinkwaterbereiding. RIVM-rapport nr. 711701039/2004, 2004.